



Facultad de Ciencias
Departamento de Física Aplicada

*Estructura electrónica, superficie de
Fermi y ondas de densidad de carga
en los óxidos de baja dimensionalidad
 $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ y $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$*

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias
Físicas presentada por:

Miguel Angel Valbuena Martínez

Realizada en el «*Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique*»
(LURE) en Orsay (Francia), en el seno del grupo de Intercaras y Crecimiento del
Instituto de Ciencia Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de
Investigaciones Científicas (CSIC)

Co-Directores de Tesis:

Dr. José Ávila Sánchez

Prof. María Carmen Asensio Ariño

- Madrid 2006 -

A mamá

Agradecimientos.

Casi desde el día que empecé con esta nueva experiencia hace casi ahora justo cuatro años llevaba esperando el momento de escribir esta parte. Cientos de veces me he imaginado pensando en todas las cosas que pondría, de la gente que me acordaría, pero llegado el momento, temo olvidarme de mucha gente que de una forma u otra, a lo largo de toda esta etapa estuvo cerca y permitió que este trabajo llegara a su fin, a todos ellos gracias por adelantado.

En primer lugar, quiero agradecer a Maria Carmen Asensio por ofrecerme la oportunidad de incorporarme a su grupo de investigación situado entre el LURE en Orsay y el ICMN en Madrid. Especialmente por haber confiado en mí, desde la primera tarde de octubre en que la conocí. Por haber creído en mis posibilidades y confiado en mis capacidades y haberme dado la oportunidad de entrar en este mundo y llevar a cabo este trabajo científico. Por sus palabras de ánimo y apoyo en todos los momentos difíciles que he ido encontrando a lo largo de esta etapa. Por ayudarme a mentalizarme de que yo lo podía hacer y de que este mismo momento llegaría más pronto que tarde. Por enseñarme y demostrarme que para cada problema existe una solución. Por haberme propuesto un tema de tesis tan fascinante, por todas las discusiones científicas mantenidas, y por todo el trabajo común realizado. Finalmente por su apoyo sincero en esta última etapa, que por circunstancias ha sido especialmente complicada, y por todas sus enseñanzas que me han preparado para mi siguiente etapa profesional.

A José Ávila Sánchez, quien desde el comienzo ha seguido y me ha guiado en todo este proceso. Por sus manos “mágicas” a la hora de arreglar cualquier contratiempo, o cualquier metedura de pata especialmente en la *manip*. Por haberme enseñado todo lo referente al sistema experimental a lo largo de jornadas interminables en el super-aco, y enseñarme para que servía eso que parecía un monstruo, nada más llegar, envuelto en papel de aluminio. Por haber estado siempre disponible para mis dudas, consultas y haberme indicado el camino a seguir en cada instante. Por las discusiones mantenidas, no solo científicas, en torno a cafés o cervezas y soportar mis divagaciones *futbolísticas* particulares, también por nuestras particulares escapadas a Suecia. Para terminar por sus palabras de ánimo que consiguieron que esto saliera adelante, por no creer en la palabra *imposible* cada vez que yo decaía, por marcarme plazos imposibles, que por supuesto yo incumplía, pero que consiguieron que esto no se parara y llegara un día a su fin.

Je remercie Abderrahmane Tadjeddine, directeur du LURE, de m’avoir accueilli dans leur laboratoire pendant la plupart du période de réalisation de cette thèse, ainsi que tout le personnel d’administration et services du LURE.

Agradezco a Federico Soria, director del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, haberme permitido todas las estancias en su centro dentro del grupo de Intercaras y Crecimiento, y especialmente la última estancia más prolongada en la que tuvo lugar la mayor parte del trabajo de redacción de esta tesis.

Agradezco al Ministerio de Ciencia y Tecnología (primero), Ministerio de Educación y Ciencia (después), al programa de Becas de Especialización en Organismos Internacionales que me permitió desarrollar mi trabajo en estos cuatro años. En particular agradezco todas las gestiones realizadas por la responsable de la sección Angeles González.

Quiero agradecer a Leonardo Soriano, Lalo, por haber aceptado ser mi tutor de tesis. Por haber estado disponible en todo momento y haberse preocupado que todos los papeles burocráticos estuvieran preparados antes de las múltiples fechas límites en este proceso. Igualmente le agradezco todas las conversaciones mantenidas y su sinceridad y espontaneidad presentes en todo momento.

Je remercie Hervé Guyot et Sylvie Drouard pour leur collaboration avec notre groupe au sujet des bronzes de Molybdène.

Je voudrais remercier également à Guy Le Lay, au sujet de la collaboration avec notre groupe des fascinantes expériences des «*stripes*» de Si sur Ag, ainsi que pour me transmettre son enthousiasme pour la science et son éternel sourire.

Exactamente no relacionado con el tema de tesis, quería agradecer igualmente a otras personas que han estado presentes en todo, o en parte de esta etapa y sin las cuales tampoco hubiera sido posible conseguirlo.

En primer lugar quiero agradecer a Virginia Pantín, mi compañera de beca, desde casi el primer día en esta experiencia. Juntos hemos ido superando todas estas etapas, desde el comienzo, en que llegamos a París sin apenas conocer nada ni a nadie, más que a nosotros. Por los innumerables momentos compartidos, tanto dentro como fuera del trabajo. Por haberme enseñado que en el laboratorio las cosas están para tocarlas, manipularlas, que los botones están para pulsarlos, y que si las cosas se rompen, se arreglan. Por estar siempre disponible en los experimentos, por sacarme de dudas y apuros cuando no me atrevía a hacer algo por si se “rompía”. Por las jornadas maratónicas en el super-aco, o por darme los buenos días y tomarte un café conmigo cada mañana. Por haber estado siempre cerca de mí, por conocer mis estados de ánimo, antes de que yo mismo los conociera. Por tantas *cerves*, paseos, cines, cenas, en fin, por tantos momentos compartidos a uno y otro lado de los pirineos. Por haber estado junto a mí en esos días tan complicados, tan tristes y tan recientes... Por haber soportado todas mis manías. En definitiva, por tu amistad tan especial siempre y tu compañía.

A Maria Eugenia Dávila, nuestra desplazada en Madrid. Por estar siempre dispuesta a ayudar desde el mismo día en que comencé, durante mis estancias en el ICMN, y en particular durante esta última más prolongada. Por estar siempre pendiente de lo que pudiera necesitar, y sobre todo por darme esa tranquilidad y seguridad de que puedo contar con ella en cualquier momento que lo requiera. También por su apoyo y sus palabras de ánimo y aliento en esta última etapa.

A Virginia Pérez-Dieste, Lydia Roca y Manuel Izquierdo los cuales nos pasaron el testigo en esta carrera de fondo. En especial a Lydia por toda la ayuda prestada, por estar siempre disponible y atender mis dudas y problemas con relación a los trabajos realizados en el programa de adquisición de datos, y enseñarme que eran los bronce y las ondas de densidad de carga. Igualmente a Manuel por estar siempre dispuesto en todo momento a ayudarme y brindarme todos sus conocimientos profesionales.

En la parte final quiero agradecer a todos mis amigos, que han seguido siempre a mi lado a pesar de la distancia. A mis amigos de Madrid, especialmente a Luís y a Oscar, que siempre esperaban mi regreso, que siempre estaban disponibles para tomarnos algo, y que han estado a mi lado en todo momento en las partes más difíciles de todo este trayecto. A todos mis amigos de Horcajo, que son muchos y da para otro par de páginas. Porque a todos os echaba mucho de menos estando tan lejos, y siempre estabais ahí para recibirme cuando volvía.

A mis amigos “parisinos”. A todos los que llegaban pero se marchaban antes que yo, especialmente a Maricarmen, a Laura, o a Sergio. A los que se quedaron cuando yo ya me volví, especialmente a Eva, Raquelita, Gus o a Jero. Por todos esos momentos que hemos pasado juntos, por las cerves y las patatas, o los filetes a la pimienta en *el Portu* o las noches en el pub de Palaiseau. Por todos los cumpleaños, cenas o demás celebraciones, por los paseos de París, por tener la niñita más linda del mundo a la que fue un gusto comenzar a ver a crecer, a andar, a hablar. Al bar *La liberté*, en el bd. Voltaire, por todos los partidos del Madrid que me permitió ver, por sus bocatas de tortilla, jamón, chorizo, tan buenos... y quince minutos a pie de casa, recorrido que hice montones de veces. A Iciar, por haber sido mi entrenadora personal en estos últimos meses. A veces el cambio de entrenador en el ultimo momento si tiene resultados positivos.

Al grupo de *transtorners*, Jorge, Fede, y Rafa, de la UAM, por todas esas tertulias tan interesantes... Especialmente a Jorge en todos los trámites de matrículas, que no hizo ni uno solo a la primera, y a él y María por sus agradables visitas a París y porque me perdonen el pequeño incidente de *la cebolla*. A Fede su inestimable ayuda logística en material de la UAM de toda clase.

A Mila.

Finalmente a mi familia a la que adoro, y que a veces he pensado que no me la merezco. Porque estuvieron siempre dispuestos a ayudarme en todo momento y a cualquier hora, a hacer absolutamente cualquier cosa por mí, y porque yo estuviera bien y saliera adelante. Por que gracias a ellos cada día que pasa me siento más y más querido. Gracias a ti papá por estar dispuesto a darte la paliza de 1300 kms (de ida, más otros de vuelta...), hacerme la mudanza, pintarme el piso, tanto a la ida como a la vuelta. Por todos los mensajitos enviados informándome de cada incidencia de los partidos del Madrid, por todo el esfuerzo enorme que haces día a día por mi. Lo mismo a Rosamari, a la que le venía de “perlas” que yo estuviera en París. Por animarme siempre y por decirme tantas veces eso de que era el “listo” de la familia, que no es lo que sea... Porque os quiero mucho a los dos. A Jesús, por su soporte informático *on-line* 24h. A todas mis tías y tíos, mis primas y primos (somos tantos que no os pudo poner a todos pero ya sabéis quienes sois), por estar siempre pendientes de mí, por hacerme sentir cada día que pasa tan querido.

A ti mamá, que eres la persona que más ilusión en el mundo había puesto en que llegara este momento. Por estar tan orgullosa de mí por todo lo que había conseguido, por haber visto como su pequeño, el que nació con tantos problemas, salía adelante. Por lo contenta y lo que hubieras disfrutado de tu hijo el día en que me hubiera visto presentando la tesis. Porque era una de tus últimas ilusiones, que no pude llegar a tiempo de cumplir. Es por ti, por quien he hecho que este día pueda al fin llegar. Porque te sientas siempre tan orgullosa de mí, estés donde estés, como yo lo estoy de ti. Por todo el amor que me has dado. Por que me veas y me guíes y me des fuerzas desde tu sitito. Porque todo lo que consiga te lo dedicaré siempre y te lo debo a ti y a papá. Porque te quiero mucho mamá, porque te echo tantísimo de menos... Gracias por todo.

Índice.

Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tablas.....	xiii
Glosario.....	xv
Capítulo I: Introducción.....	1
Bibliografía.....	10
Capítulo II: Proceso de medida y sistema Experimental.....	11
2.1. La técnica de fotoemisión resuelta en ángulo.....	11
2.1.1 Introducción y notas históricas.....	11
2.1.2. Descripción del proceso de fotoemisión resuelta en ángulo.....	12
2.1.3. Modelos teóricos de la Fotoemisión. Modelo de 1 y 3 pasos. Función Espectral.....	15
2.1.4. Influencia de los elementos de matriz en el espectro de fotoemisión. Reglas de selección. Influencia de la polarización.....	21
- Reglas de selección: Determinación de la paridad de los estados electrónicos..	21
- Influencia del ángulo de incidencia de la luz.....	23
2.2. La Radiación Sincrotrón.....	24
2.2.1. Definición y concepto de la radiación sincrotrón. Evolución histórica y desarrollo de los sincrotrones. Principales componentes.....	24
2.2.2. Propiedades de la radiación sincrotrón.....	30
2.3. Sistema Experimental.....	32
2.3.1. El laboratorio para la utilización de la radiación electromagnética (LURE). El anillo de almacenamiento Super ACO.....	32
2.3.2. El sincrotrón SOLEIL.....	33
2.3.3. La línea de luz ANTARES.....	34
2.3.4. La estación experimental.....	36
2.3.5. Medida de la dispersión de bandas con ARPES.....	39
2.3.6. Medida de la Superficie de Fermi con ARPES.....	40
Bibliografía.....	43
Capítulo III: Inestabilidades electrónicas en sistemas de baja dimensionalidad.....	45
3.1. Introducción.....	45

3.2. El gas de electrones unidimensional: Transición de Peierls.....	47
3.2.1. El gas de electrones en una dimensión sin interacciones.....	47
3.2.2. La función respuesta de Lindhard.....	47
3.2.3. Distorsión de la red real en sistemas 1D. Distorsión de Peierls.....	50
3.2.4. Suavizado de fonones. Anomalía de Khon.....	52
3.2.5. Efecto de las fluctuaciones termodinámicas en la transición.....	53
3.2.6. Encaje de la superficie de Fermi en sistemas con distinta dimensionalidad...	54
3.3. Correlaciones electrónicas.....	56
3.3.1. Sistemas no interaccionantes. Gas de Fermi.....	57
3.3.2. Sistemas interaccionantes. Líquido de Fermi.....	57
- Experimentos de fotoemisión en el compuesto TiTe_2 . Referencia como líquido de Fermi.....	59
3.3.3. Sistemas correlacionados en 1D. Líquido de Luttinger.....	60
3.4. Sólidos de baja dimensionalidad.....	67
3.4.1. Introducción y clasificación.....	67
- Compuestos orgánicos.....	67
- Compuestos inorgánicos.....	68
3.4.2. Estructura electrónica de óxidos de metales de transición.....	72
Bibliografía.....	74

Capítulo IV: Estructura electrónica del óxido metálico bidimensional

$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	77
4.1. Introducción.....	77
4.2. Estructura cristalina y principales propiedades físicas de las fases Magneli Mo_4O_{11}	77
4.2.1. Estructura cristalina.....	77
4.2.2. Propiedades físicas. Transiciones de fase a estados de ODC.....	80
4.3. Descripción de la estructura electrónica de las fases Magneli Mo_4O_{11}	84
- Superficie de Fermi y modelo de encaje escondido.....	86
4.4. Resultados experimentales.....	90
4.4.1. Determinación de la dispersión de bandas.....	91
- Dispersión dirección ΓZ	91
- Dispersión dirección ΓY	96
4.4.2. Forma anómala de los espectros de fotoemisión.....	99
4.4.3. Estudio de la Superficie de Fermi.....	102
4.4.4. Determinación del vector de encaje $q = 2k_F$	105
4.5. Conclusiones.....	107
Bibliografía.....	109

Capítulo V: Estado de onda de densidad de carga en el bronce púrpura de potasio $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$

5.1. Introducción.....	111
5.2. Propiedades físicas del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	112
5.2.1. Estructura cristalina.....	112
5.2.2. Propiedades de transporte.....	114
5.2.3. Distorsión periódica de la red. Medidas de difracción de rayos X, difracción de electrones, microscopía de efecto túnel.....	117

5.2.4. Estructura de bandas y superficie de Fermi calculadas por ligaduras fuertes. La dimensión escondida y modelo de encaje escondido para el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	120
5.3. Resultados previos de fotoemisión en el estado metálico a temperatura ambiente.....	123
5.3.1. Superficie de Fermi, encaje escondido y estructura de bandas.....	123
5.3.2. Forma anómala de los espectros de fotoemisión.....	125
5.4. Resultados previos en la fase de ODC.....	128
5.4.1. Ondas de densidad de carga y forma de las líneas espectrales en sistemas inorgánicos cuasi-1D: El Bronce azul de potasio $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ y el $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$	128
5.4.2. Resultados en sistemas 2D.....	134
- Fases Magneli γ - y η - Mo_4O_{11}	134
- Espectroscopía de efecto túnel en el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	136
- Resultados en otros materiales: Evidencia experimental del encaje de Fermi...	136
5.5. Resultados experimentales en el bronce púrpura de potasio $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	137
5.5.1. Preparación y orientación de las muestras.....	137
5.5.2. Caracterización de la estructura electrónica en el estado normal y el de onda de densidad de carga.....	140
- Banda de valencia.....	140
- Banda de conducción a lo largo de la dirección ΓM	141
5.5.3. Superficie de Fermi a temperatura ambiente. Vector de encaje.....	149
5.5.4. Medidas de fotoemisión en función de T para el k_F en la dirección ΓM . Estudio de la apertura de un gap.....	151
5.5.5. Estudio de la forma de los espectros de fotoemisión. Posibilidades de fraccionalización de la carga en el bronce púrpura de potasio $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	158
5.6. Conclusiones.....	160
Bibliografía.....	163
Capítulo VI: Conclusiones.....	167

Lista de Figuras.

1.1. Premios Nobel de Física relevantes en el desarrollo de la Física de la Materia Condensada.....	3
1.2. Algunos conductores inorgánicos de baja dimensionalidad.....	8
2.1. Heinrich Rudolf Hertz y Albert Einstein, descubridores del efecto fotoeléctrico.	12
2.2. Representación esquemática de un experimento de fotoemisión.....	13
2.3. Relación entre los niveles internos de un sólido y la distribución en energía de los fotoelectrones emitidos.....	14
2.4. Representación esquemática de los modelos de fotoemisión de uno y tres pasos..	16
2.5. Esquema para la función de densidad espectral $A(\vec{k}, \omega)$	18
2.6. Evolución de la función espectral en función de la energía y del momento.....	20
2.7. Detección de estados de simetría par e impar.....	22
2.8. Experimentos de fotoemisión con en polarización-S y Polarización-P.....	23
2.9. Representación esquemática de un anillo de almacenamiento.....	25
2.10. Distribución angular de la radiación emitida por una carga eléctrica.....	26
2.11. Esquema del funcionamiento de un dispositivo de inserción.....	27
2.12. Dispositivos de Inserción en Régimen Wiggler. y Régimen Ondulador.....	28
2.13. Evolución de las fuentes de RS a lo largo del siglo XX.....	29
2.14. Brillo para los imanes de curvatura.....	30
2.15. Curva espectral universal para un imán de curvatura. Imagen de luz sincrotrón..	32
2.16. Plano del anillo de almacenamiento SuperAco.....	33
2.17. Imagen de SOLEIL, en Saclay (Francia).....	34
2.18. Esquema Óptico de la línea de luz ANTARES.....	35
2.19. Imagen del sistema experimental de Ultra Alto Vacío.....	36
2.20. Esquema de los movimientos permitidos en un experimento de ARPES. Fotografía del Manipulador a Helio de la línea SU8.....	37
2.21. Pantalla de introducción de datos para un experimento de fotoemisión.....	38
2.22. Menú principal del programa de adquisición de datos de la línea SU8.....	38
2.23. Esquema del procedimiento de medida y de representación de la dispersión de bandas.....	39
2.24. Esquema del procedimiento de medida y de representación de la Superficie de Fermi.....	41
2.25. Representación de la estructura de bandas en torno al nivel de Fermi en sistemas de banda estrecha y banda ancha y la estimación del k de Fermi.....	41
3.1. Diagrama de fases tipo de un compuesto de baja dimensionalidad.....	46
3.2. Función respuesta de Lindhard.....	49
3.3. Función respuesta para un gas de electrones unidimensional vs T	50
3.4. Esquema de la distorsión de Peierls.....	51

3.5. Anomalía de Kohn y suavizado del fonón.....	53
3.6: Encaje de la Superficie de Fermi según dimensionalidad.....	55
3.7: SF en sistemas cuasi bidimensionales.....	56
3.8: Distribución de momentos para un gas de electrones libres a $T=0$	57
3.9: Distribución de momentos para un Líquido de Fermi a $T=0$	58
3.10: Espectros de ARPES en el compuesto cuasi-2D TiTe_2 alrededor de k_F	59
3.11 Comportamiento con T de los espectros para el TiTe_2 para al k_F	60
3.12: Separación Espín-Carga para un aislante antiferromagnético 1D semi-lleño.....	61
3.13: Diferentes distribuciones de momentos caracterizados por exponentes α	62
3.14: Función espectral para el modelo de Líquido de Luttinger.....	63
3.15: Función espectral para el modelo de Líquido de Luttinger con $\alpha=0.125$ y $\alpha=1.5$	64
3.16: Espectros teóricos y experimentales de fotoemisión integrada en ángulo para diferentes compuestos de baja dimensionalidad.....	65
3.17: CDE experimentales para el bronce púrpura $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	66
3.18: Estructura atómica de la serie de compuestos TMTSF (Sales de Bechgaard).....	68
3.19: Estructura atómica del compuesto TiTe_2 . Hilos de NbSe_3	68
3.20: Estructura del óxido ReO_3	69
3.21: Estructura cristalina del bronce azul cuasi-1D $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$	71
3.22: Estructura cristalina del bronce púrpura de Li cuasi-1D $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	71
3.23: Representación de los orbitales d	72
3.24: Niveles degenerados de los orbitales d en diferentes campos cristalinos.....	73
4.1. Estructura cristalina de las fases Magneli γ - y η - Mo_4O_{11}	78
4.2. Composición de la estructura cristalina de las fases Magneli.....	79
4.3. Propiedades de transporte en el η - Mo_4O_{11}	81
4.4. LEED en η - Mo_4O_{11}	82
4.5 Patrón de difracción rayos X para γ - Mo_4O_{11}	83
4.6. Efecto Hall Cuántico en el η - Mo_4O_{11}	83
4.7. Imágenes de STM. en el estado metálico y en la fase de ODC para η - Mo_4O_{11}	84
4.8. Modelo de Goodenough para explicar la estructura electrónica de MoO_6	84
4.9. Banda de Valencia y niveles internos Mo 3d para el η - Mo_4O_{11}	85
4.10. Dispersión de bandas teórica para el η - Mo_4O_{11}	86
4.11. SF teórica para las diferentes bandas.....	87
4.12. SF en el esquema extendido a temperatura ambiente y SF propuesta en el estado de ODC.....	87
4.13. Descomposición unidimensional de la SF.....	88
4.14. Proyección del plano bc del η - Mo_4O_{11}	89
4.15. Proyección simplificada del plano de “clivaje”.....	89
4.16. Dependencia con $h\nu$ de fotones en los espectros de la banda de valencia del η - Mo_4O_{11}	91
4.17. Dispersión $\overline{\Gamma Z}$ en modo de detección par e impar.....	92
4.18. Naturaleza orbital de las bandas en el punto Γ y simetría respecto al plano ΓZ ...	93
4.19. Cortes de las bandas dispersivas detectadas en modo par e impar en torno al punto Z_1	94
4.20. Representación esquemática en un experimento con <i>polarización-S</i> . $\theta_{\text{inc}}=24^\circ$. ..	95
4.21. Dispersión de bandas $\overline{\Gamma Z}$ en configuración de polarización-P y polarización-S.	96
4.22. Dispersión de bandas $\overline{\Gamma Y}$ con geometría de detección par e impar.....	97

4.23. Naturaleza orbital de las bandas en el punto Γ y simetría con respecto al plano ΓY	98
4.24. Dispersión de bandas en la dirección ΓY en polarización-s y polarización-p.....	98
4.25. CDE en el $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ y BISCO.....	100
4.26. Deconvolución del espectro de la banda de conducción.....	101
4.27. SF experimental en el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	103
4.28. SF medida en detalle para la ZB Γ_{01} . y cortes transversales a lo largo de la dirección ΓY	105
4.29. Mapa del gradiente bidimensional de las intensidades al nivel de Fermi.....	106
4.30. Estimación vector de encaje.....	107
5.1. Estructura cristalina del bronce púrpura $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	113
5.2. Diferentes vistas esquemáticas de la superficie trigonal Mo_2O_9	114
5.3. Resistividad eléctrica en función de la temperatura en el bronce púrpura $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	115
5.4. Susceptibilidad Magnética del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	116
5.5. Patrones de difracción de electrones $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	118
5.6. Patrón de difracción de rayos X para el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	117
5.7. Imágenes de STM en el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	120
5.8. Estructura de bandas para una superficie real Mo_6O_{17} en el bronce púrpura de potasio.....	121
5.9. Encaje Escondido en el bronce púrpura $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	122
5.10. SF 1D en el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	123
5.11. Primera observación por ARPES del modelo de encaje escondido.....	123
5.12. SF experimental previa en bronce púrpura.....	124
5.13. CDE para el bronce púrpura de Na.....	125
5.14. CDE previas para el bronce púrpura de K.....	125
5.15. Representación esquemática de las CDE en un experimento de ARPES en el estado metálico y en el de ODC.....	127
5.16. Comparación del pico de fotoemisión del $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ con el TiTe_2	129
5.17. Espectros de fotoemisión integrada en ángulo vs T para el $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. Variación gap vs T.....	131
5.18. Evolución con la temperatura del borde espectral en el $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$	132
5.19. Estructura de bandas por encima y por debajo de T_c para el bronce azul.....	132
5.20. Dependencia con la temperatura de los espectros de ARPES correspondientes a los cruces con la superficie de Fermi de las dos bandas, A y B, en el bronce azul de K.....	133
5.21. Dispersión de bandas del bronce azul en la dirección ΓY	134
5.22. Resultados a baja temperatura en la fase Magneli $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	135
5.23. Curvas de espectroscopía efecto túnel medidas en el bronce púrpura $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$..	136
5.24. Mapa de la SF en el estado de ODC del SmTe_3	137
5.25. Muestra montada sobre un soporte de cobre.....	138
5.26. Orientación experimental por LEED del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	138
5.27. Mapa de la intensidad angular de los niveles internos Mo 3d obtenido por difracción de fotoelectrones.....	139
5.28. Espectro azimutal y determinación de las direcciones de simetría del cristal.....	139
5.29. Espectro polar a lo largo de la dirección ΓM	140

5.30. Banda de valencia del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	141
5.31: CDE en el estado a temperatura ambiente y a baja temperatura.....	142
5.32: Comparación de espectros correspondientes a distintos puntos de la Zona de Brillouin.....	143
5.33. Dispersión de bandas en el estado normal a T ambiente en la dirección ΓM	144
5.34. Dispersión de bandas en el estado ODC a $T=32.5\text{ K}$ en la dirección ΓM	145
5.35 CDM al nivel de Fermi para el estado a T ambiente y en el estado de ODC.....	145
5.36. Zoom de las bandas de las figuras 5.33 y 5.34 en la zona cercana al nivel de Fermi.....	147
5.37. Contorno de intensidades (curvas de nivel) en la dispersión ΓM	148
5.38. Segunda derivada de la intensidad de las bandas con respecto a la energía de enlace a alta y baja temperatura.....	148
5.39. Trazado de las bandas dispersivas a partir de la figura 5.38.....	149
5.40. SF experimental obtenida para una energía de fotón 34 eV.....	150
5.41. Estimación del vector de encaje.....	151
5.42. Espectros de fotoemisión resuelta en ángulo en k_F vs T.....	153
5.43. Zoom de los espectros de la figura 5.42.....	154
5.44. Desplazamiento del pico de fotoemisión en función de la temperatura.....	157
5.45. Espectros tomados en k_F ($h\nu = 34\text{ eV}$) vs T.....	158
5.46. Espectros integrados en ángulo.....	159
5.47. CDM al nivel de Fermi para el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$	160

Lista de Tablas.

2.1. Principales parámetros y características del anillo de almacenamiento SuperACO.....	33
2.2. Principales parámetros y características del sincrotrón SOLEIL.....	34
2.3. Principales parámetros del ondulator de la línea SU8.....	35
4.1. Estimación del vector de encaje de la primera transición a ODC comparado con los valores obtenidos por LEED o cálculos teóricos.....	107
5.1. Temperaturas de transición en bronce y vectores de modulación medidos por difracción.....	116

Glosario.

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ARPES	Espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (" <i>Angle Resolved Photoemission Spectroscopy</i> ")
CDE	Curvas de distribución de energía
CDM	Curvas de distribución de momentos
E_F	Nivel de Fermi.
$h\nu$	Energía de fotón
LEED	Difracción de electrones de baja energía (" <i>Low energy electron difraction</i> ")
LF	Líquido de Fermi
LL	Líquido de Luttinger
ODC	Onda de densidad de carga
ODE	Onda de densidad de espín
SC	Superconductividad
SF	Superficie de Fermi
STM	Microscopía de efecto túnel (" <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> ")
T_c	Temperatura crítica
ZB	Zona de Brillouin

Capítulo I

Introducción

Con la conferencia titulada “Hay un montón de sitio al fondo”¹ con motivo de la reunión anual de la Sociedad Americana de Física en 1959 el eminente físico y Premio Nobel Richard P. Feynman apuntaba a una nueva y revolucionaria evolución en la llamada ciencia de materiales. Feynman con su discurso abría una nueva vía de exploración en el mundo de la materia condensada, un nuevo camino dirigido hacia el mundo de lo más pequeño, hacia un mundo de escala atómica. Él, con su genial y casi visionaria intuición fue el primero en adivinar y predecir la aparición de nuevos materiales y sistemas físicos con nuevas y extrañas propiedades, los cuales sin duda serían de indudable impacto tecnológico. Fue el primero en deducir el carácter casi ilimitado, tanto desde el punto de vista científico, como tecnológico, que podría alcanzarse si se consiguiera la capacidad de manipular, crear o construir materiales o sistemas de escalas nanométricas o atómicas, y el impacto que por ejemplo tendría en campos, entonces aún casi en gestación, como el entorno de la computación [1].

Según Feynman, “Los principios de la Física, hasta donde yo puedo ver, no indican nada en contra de la posibilidad de que se puedan manipular cosas átomo por átomo”; simplemente era necesario con buscar y encontrar los métodos y las técnicas que permitieran llevarlo a cabo. Así pues, se podría decir, por marcar un punto de partida, que con este discurso se iniciaba una nueva área de la ciencia y de la física, la nanociencia, y como a menudo sucede, paralelamente al desarrollo de la ciencia, la aparición de una nueva tecnología, la nanotecnología.

En la actualidad conviene precisar que los términos nanociencia o nanotecnología han llegado a ser muy populares y se utilizan para describir muchos tipos de investigación en las cuales las dimensiones características son de menos de 1000 nanómetros, corriéndose el riesgo de que llegue a perderse el sentido inicial y estricto de dichos términos, convirtiéndose tal vez en una moda pasajera a la vista del gran público.

No obstante aún deberían pasar décadas para que las promesas de Feynman llegaran a cumplirse. Para que éstas se hicieran realidad fue crucial el nacimiento y desarrollo de un nuevo campo de la física que se ocupara del estudio de las superficies de los sistemas, la física de superficies. Sin embargo, antes de abordar el desarrollo de esta disciplina vamos a repasar algunos de los acontecimientos más singulares que repercutieron de forma notoria en el desarrollo de la física, y en particular de la materia condensada a lo largo del siglo XX. Feynman comenzaba su discurso lanzando un paralelismo entre el vasto espacio por explorar

¹ Traducción del original inglés “*There’s plenty of room at the bottom*”

que se abriría a la investigación en el mundo de la escala nanométrica con el que en su día, propició el descubrimiento de la superconductividad en 1909 por el físico holandés Heike Kammerligh Onnes en su laboratorio de Leiden (Holanda), por el cual fue galardonado con el premio Nobel en 1913.

Dos nuevos Premios Nobel en las primeras décadas del s. XX contribuirían directamente al desarrollo de la física de la materia condensada en general y la física de superficies en particular. En 1921 el premio Nobel fue otorgado a Albert Einstein, principalmente por su explicación acerca del efecto fotoeléctrico (efecto en el cual se basarán muchos años más tarde las espectroscopias de fotoelectrones). Igualmente en 1937 el galardón fue concedido a Clinton J. Davisson (EEUU) y George P. Thomson (Reino Unido) por su descubrimiento experimental de la difracción de electrones en cristales. Aunque estos últimos estaban convencidos de que estaban explorando la capa superficial, tuvieron que pasar más de treinta años hasta que la espectroscopia de fotoemisión y la difracción de electrones de baja energía (LEED²) se convirtieran en técnicas fundamentales en el estudio y análisis de la estructura electrónica y geométrica de las superficies respectivamente [2].

A mediados del siglo XX, un nuevo descubrimiento iba de nuevo a impulsar considerablemente el desarrollo tanto científico como tecnológico de la física de superficies e interfases, principalmente en el campo de los semiconductores. Ello fue debido al descubrimiento del transistor en 1949 por Shockley, Bardeen y Brattain (por el cual, fueron galardonados con el premio nobel en 1956). Por otro lado, gracias a la formulación de la teoría BCS de la superconductividad, que conseguía explicar el fenómeno descubierto casi cincuenta años antes, (Bardeen, Cooper, y Schreiffner, 1959) se daba un nuevo paso hacia delante en la Física del Estado Sólido.

Sin embargo, el verdadero avance en la ciencia de superficies tuvo lugar a finales de la década de los sesenta como resultado de la coincidencia de varios eventos. El primero de ellos fue el darse cuenta que gracias a las espectroscopías de electrones en general [3], y a la espectroscopía Auger en particular [4] se podían determinar las especies químicas presentes en la superficie de un sólido hasta el límite de unas diminutas fracciones de monocapa. En segundo lugar, la tecnología asociada a los programas espaciales permitió el desarrollo comercial de cámaras de Ultra Alto Vacío, con lo cual las muestras podían mantenerse “limpias” en un periodo de tiempo elevado. De esta forma se podían realizar experimentos controlados sobre superficies de sólidos bien caracterizadas y ser comparados prudentemente con las previsiones teóricas. Finalmente, la disponibilidad de nuevos ordenadores, más rápidos y potentes, permitieron la realización de un trabajo teórico mucho más sofisticado que permitió ir mucho más allá de los modelos más simples de años anteriores [2]. Así pues, de esta forma, tenemos que después de algo más de dos décadas se dan todos los elementos para que el futuro visualizado por Feynman, sea ya una realidad.

En la figura 1.1. se presentan de forma cronológica los principales Premios Nobel en el mundo de la materia condensada que de alguna forma u otra han contribuido al desarrollo de este campo de la física a lo largo del s. XX: desde el descubrimiento de los Rayos X, pasando por la teoría BCS de la superconductividad convencional, así como el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica.

² Donde LEED se refiere al acrónimo inglés de difracción de electrones de baja energía, “Low Energy Electron Diffraction”

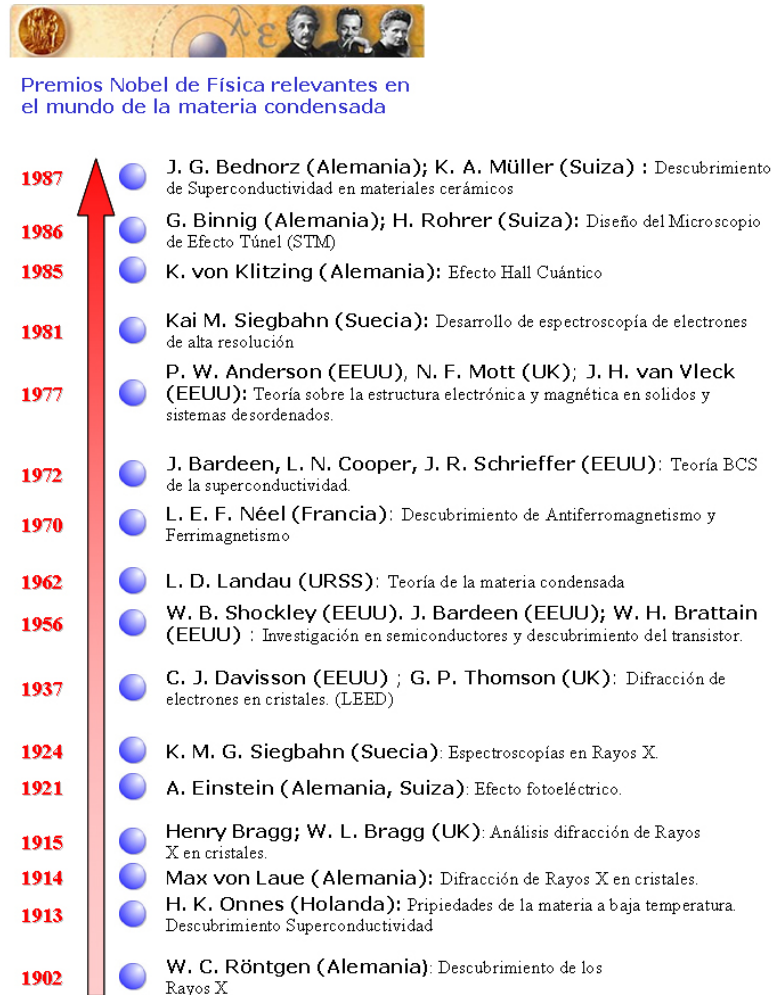


Figura 1.1. Premios Nobel de Física relevantes en el desarrollo de la Física de la Materia Condensada y Superficies [5].

Es gracias a esta dirección de conseguir dispositivos electrónicos mucho más pequeños, que un nuevo concepto en el mundo de la física del Estado Sólido va a aparecer y a desarrollarse a partir de la década de los setenta, se trata de los llamados **sólidos de baja dimensionalidad**. A priori esta idea no deja de parecer paradójica, ya que un sólido, por definición, nos da la idea de volumen. El concepto, de hecho, resulta bastante relativo y se refiere a compuestos que presentan estructuras altamente anisotrópicas en la distribución espacial de los enlaces químicos. Un sólido de baja dimensionalidad puede considerarse formado, a escala microscópica, por un apilamiento de capas bidimensionales (2D) o por una yuxtaposición de cadenas o filamentos unidimensionales (1D) que exhiben fuertes enlaces iónicos o covalentes, pero que están separadas entre si por interacciones mucho más débiles principalmente del tipo Van der Waals [6].

Los sólidos de baja dimensionalidad vienen siendo objeto de intensos estudios en los últimos treinta años por varias razones. Por un lado tenemos, como ya se ha señalado, sus aplicaciones tecnológicas y en particular con la continua reducción de tamaño de los dispositivos microelectrónicos, en los que los efectos de baja dimensionalidad resultan cada vez más importantes. Por otro lado tenemos un punto de vista de ciencia más básica. La continua disminución en la dimensionalidad de los sistemas conlleva un cambio drástico en muchas de las propiedades físicas de los mismos. Algunas interacciones, tales como las repulsiones electrón-electrón, acoplamiento de los electrones con los modos de vibración de

la red cristalina (fonones), empiezan a ser mucho más importantes. En estos casos las leyes físicas que gobiernan el espacio 3D dejan de ser aplicables, y los sistemas de baja dimensionalidad se convierten en primordiales para probar experimentalmente las teorías fundamentales de sistemas 1D y 2D.

Existen diversas formas de obtener materiales de estas características de baja dimensionalidad que se pueden separar en dos grandes grupos [7].

- Por un lado mediante técnicas de ingeniería de materiales, especialmente aplicado hacia los semiconductores donde han llegado a obtenerse sistemas con pozos cuánticos 2D o 1D, e incluso puntos cuánticos (0D). Igualmente, avances recientes han permitido la síntesis de nanotubos de Carbono o Silicio [8] lo cual ha despertado también un gran interés debido a su enorme potencial en aplicaciones tecnológicas.
- Por otro lado, se trata de buscar nuevos materiales que presenten de forma natural estructuras formadas a partir de capas o cadenas. Este es el caso de los materiales que se estudiarán en esta tesis. Entre estos materiales de baja dimensionalidad podemos encontrar tanto materiales orgánicos como inorgánicos. Entre los primeros destaca las llamadas Sales de Bechgaard y sus derivados, mientras que entre los segundos se encuentran óxidos de metales de transición tales como los cupratos de estructura bidimensional (debido notablemente a sus planos Cu-O), los bronce de Molibdeno o Tungsteno (de estructuras cuasi 1D o 2D dependiendo de la estequiometría y composición), y también dentro de estos materiales inorgánicos cabe destacar el grupo de los llamados calcogenuros de metales de transición.

Es dentro de este segundo grupo de compuestos donde el confinamiento electrónico en cadenas 1D o capas 2D da lugar a la aparición de interesantes fenómenos a bajas temperaturas tales como las **Ondas de Densidad de Carga** (ODC), las **Ondas de Densidad de Espín** (ODE) o la **superconductividad** (SC) [9]. El estudio de estos compuestos, las diferentes fases que presentan, y las interacciones que dan lugar a ellas ha implicado uno de los mayores avances en la física del Estado Sólido en los últimos años.

Las “ondas de densidad” son estados de simetría rota en metales causados por las interacciones electrón-fonón o electrón-electrón. Los estados fundamentales son superposiciones coherentes de pares electrón-hueco y como, su propio nombre indica, las densidades de carga o de espín, según los casos, no son uniformes, sino que presentan una variación periódica espacial. Según sea el tipo de interacción, electrón-fonón o electrón-electrón tendremos estados de ODC o de ODE.

Fue Rudolph E. Peierls quien en 1930, (revisado en 1955) [10], mostró por primera vez que los sistemas metálicos unidimensionales son inestables frente a una deformación periódica de la red conduciendo a la aparición de una modulación en la carga. A dicho fenómeno se le conoce como **transición de Peierls**. Por otro lado, en 1954 de forma independiente y simultánea a Peierls, Herbert Fröhlich describió una teoría detallada de la “superconductividad unidimensional” que predijo la formación de ODC y el transporte colectivo de carga [11]. La teoría de Fröhlich presenta una sorprendente similitud formal con respecto a la teoría de BCS que la siguió tres años más tarde. De hecho la teoría de Fröhlich proponía una explicación para la superconductividad basada en las ODC. Éste sugería que si el periodo de la ODC no era un múltiplo entero de la periodicidad de la red cristalina

(inconmensurabilidad), la energía asociada a la onda era independiente de su fase, lo cual podría resultar en fenómenos de superconductividad. Es decir, en principio la onda de densidad de carga sería libre de moverse, y ese deslizamiento (“*sliding*”) llevaría consigo una corriente que según Fröhlich sería la responsable de la superconductividad. Sin embargo años más tarde estudios teóricos mostraron que en cristales reales, la ODC inconmensurada se ve bloqueada por el efecto de impurezas o imperfecciones en el cristal (“*pinning*”). En consecuencia, para campos eléctricos pequeños aplicados, la ODC no contribuye a la conducción eléctrica. No obstante, existe un umbral finito para el campo eléctrico (del orden de unos cientos de milivoltios) para el cual la ODC se ‘desbloquea’ y el deslizamiento de la ODC produce un exceso de conductividad, la llamada corriente de Fröhlich [12, 13].

Por su parte, las ODE no fueron postuladas hasta 1962 por Overhauser [14]. En este caso el estado fundamental resulta estar modulado en espín como consecuencia de una fuerte interacción electrón-electrón, tal como la repulsión electrón-electrón en el sitio. En ambos casos, ODC y ODE, la transición al estado de onda de densidad produce la apertura de un gap al nivel de Fermi, dando lugar a **transiciones Metal-Aislante**.

Igualmente, las interacciones electrón-fonón en un metal pueden conducir al desarrollo de un estado superconductor por debajo de una cierta temperatura crítica, T_C , tal como indica la teoría BCS [15]. En este caso las interacciones electrón-fonón en un metal llevan a la formación de pares de electrones, los llamados pares de Cooper. Estos modos colectivos de carga pueden moverse a través de la red cristalina sin ninguna resistencia. La formación de estos pares de electrones, que poseen no ya una entidad fermiónica sino bosónica, por debajo de una cierta T_C es favorable energéticamente, con lo cual, una transición de fase a un estado superconductor, igual que en el caso de las ODC o ODE, sufre la apertura de un gap en la superficie de Fermi. Así pues encontramos que cualquiera de los tres estados se desarrollará siempre cerca de una inestabilidad metal-aislante. Cuál de estos estados se desarrollará dependerá de la naturaleza detallada de las interacciones electrón-fonón y electrón-electrón y actualmente no se puede predecir cual de ellos se formará en base a las propiedades fundamentales de los materiales y es una de las cuestiones fundamentales actuales en la física del estado sólido.

Sin embargo, no fue hasta mediada la década de los 70 cuando el descubrimiento de conductores metálicos de estructuras 1D o 2D altamente anisotrópicas, tanto inorgánicos (NbSe_3 , $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$...), como orgánicos (TTF-TCNQ, sal de Bechgaard...) que los estados de ODC y ODS pudieron comenzar a ser detectados y estudiados por una amplia variedad de técnicas experimentales. Una de las primeras evidencias experimentales de la detección de un estado de ODC, por tanto de una transición de Peierls, fue la detección de reflexiones satélite, “*superspots*”, por difracción de Rayos X correspondientes a la distorsión de una red cristalina unidimensional en un conductor del tipo *KCP*, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.30}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ [16]. El descubrimiento de conductividad no lineal en el compuesto NbSe_3 [17] debido al deslizamiento de una ODC a partir de un cierto umbral de campo eléctrico suscitó un nuevo interés en la síntesis y estudio de estos sistemas. Algo más tarde, a comienzos de los 80, se encontró que un comportamiento similar de transporte no lineal producido por el deslizamiento de las ODC se daba en el llamado bronce azul de potasio de estructura cuasi-1D $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [18].

Es a comienzos de los años 80 cuando el interés en este tipo de materiales se fue renovando, en particular cuando aparecieron nuevos trabajos en los que se mostraban que las ODC no eran un fenómeno únicamente asociado a sistemas unidimensionales y a transiciones metal-aislante. En sistemas metálicos cuasi-2D, tales como los bronce púrpura $\text{AMo}_6\text{O}_{17}$ (A:

Na, K), o las fases Magneli Mo_4O_{11} , se encontraron transiciones metal-metal asociadas a una transición de Peierls. En este caso la apertura del gap al nivel de Fermi no resultaba completa sino parcial, resultado del cual el estado fundamental de ODC seguía manteniendo un carácter metálico [19].

Sin embargo, la verdadera revolución en el mundo de los compuestos de baja dimensionalidad, y en la física del estado sólido se produce tras el descubrimiento de superconductividad de alta temperatura en materiales cerámicos de cobre, comúnmente conocidos como cupratos, por J. G. Bednorz y K. Müller en 1986 [20]. Estos materiales, de marcado carácter 2D, presentaban superconductividad a temperaturas mucho más altas (del orden del Nitrógeno líquido, 77K, o superiores) que las temperaturas críticas de metales superconductores convencionales (cercanas al He líquido) o las predichas por la teoría BCS. Al margen del indudable impacto tecnológico que tal descubrimiento suponía, el desafío era incluso mayor desde el punto de vista científico ya que dichos materiales no se ajustaban en absoluto a los modelos comúnmente aceptados hasta la fecha. El mecanismo superconductor en estos compuestos difícilmente podía ser explicado a partir de la teoría BCS. Igualmente su estado normal a Temperatura Ambiente presenta grandes incógnitas, ya que tampoco podía ser explicado como un Líquido de Fermi (LF) [21], modelo comúnmente aceptado para metales o semiconductores 3D.

De esta forma se emprendió un grandísimo número de estudios no sólo dirigidos hacia los cupratos, sino, en general, hacia toda la gran familia de materiales de baja dimensionalidad, y más concretamente hacia los óxidos de metales de transición, con el objetivo de entender que características son específicas de los cupratos y cuales son genéricas de sistemas bidimensionales. De esta forma se plantearon nuevas cuestiones también en el entorno de compuestos de ODC, tales como los bronce de Molibdeno y Tungsteno y su relación con los superconductores de alta temperatura.

Todos estos materiales se caracterizan por una fuerte anisotropía en su estructura electrónica de bandas. Igualmente, todas sus propiedades físicas y en particular las de transporte eléctricas o magnéticas provienen esencialmente del comportamiento de sus electrones al nivel de Fermi. Así pues resulta indispensable conocer la distribución de estos electrones a la energía de Fermi. Precisamente eso es una Superficie de Fermi (SF) un mapa de la distribución de los electrones de conducción en el espacio recíproco, y por tanto un mapa de los electrones que están en el origen de fenómenos como las ondas de densidad de carga o la superconductividad.

En particular, los sistemas de baja dimensionalidad que sufren transiciones de fase a ODC presentan ciertas propiedades que están intrínsecamente ligadas a la topología particular de la SF. La aparición de una ODC está asociada con una transición de Peierls que se caracteriza por una modulación estructural periódica de vector de onda $\vec{q} = 2\vec{k}_F$. Esta transición es susceptible de desarrollarse cuando la SF del compuesto presenta ciertas regiones paralelas y que se pueden “encajar”³ entre si mediante un vector $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ a temperaturas por encima del estado de ODC. Con lo cual, el estudio de las SF y de la estructura electrónica de bandas de estos compuestos puede obtenerse una valiosa información acerca de la ODC y la modulación estructural asociada.

³ Traducción del término inglés usualmente empleado “*nesting*”.

Otro punto de interés en este tipo de compuestos es el estudio de modelos teóricos que expliquen el comportamiento de sus estados fundamentales. Los metales simples 3D, tales como Ag, Cu, Na, etc. se entienden perfectamente dentro del contexto de la teoría del LF [21]. Sin embargo a medida que se reducen las dimensiones del sistema se espera que aparezcan importantes desviaciones con respecto al LF, o que incluso dicho modelo sea en absoluto aplicable, apareciendo entonces otros modelos tales como el Líquido de Luttinger (LL), modelo exactamente soluble en el caso de 1D [22]. Es en este sentido, que los materiales de baja dimensionalidad cobran una extraordinaria importancia. Materiales como el bronce púrpura cuasi-1D, $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, conductores orgánicos como los TTF-TCNQ, o las sales de Bechgaard, o cupratos tales como SrCuO_2 o Sr_2CuO_3 , exhiben propiedades que podrían incluirse dentro de este modelo teórico.

Como una muestra de los diferentes compuestos de baja dimensionalidad y sus diferentes comportamientos, en la figura 1.2 se han tratado de representar en un diagrama algunos de los sólidos inorgánicos de baja dimensionalidad más relevantes, relacionando su dimensionalidad frente a la “complejidad” o “extrañeza” que estos presentan. En primer lugar encontramos el compuesto 2D de la familia de los calcogenuros, TiTe_2 que ha sido descrito como el paradigma del Líquido de Fermi en materiales 2D [23], y será con respecto a este compuesto que puedan estudiarse otros y constatar si entran o no dentro del modelo LF. Igualmente 2D son los mencionados cupratos superconductores, de complejidad extraordinaria, no solo por el desconocimiento del mecanismo que produce la superconductividad, sino por su complejo diagrama de fases que pueden llegar a presentar en función del dopaje y de la Temperatura. En el centro del diagrama se encuentran los llamados bronce de Molibdeno de carácter cuasi-2D: $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ y $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, y que presentan inestabilidades de ODC y transiciones metal-metal. Acercándonos a los compuestos cuasi-1D encontramos en primer lugar el bronce azul de potasio, $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, el cual presenta una transición metal-aislante a una ODC a una temperatura de 180K. Sin embargo, sus propiedades espectrales son difícilmente explicables desde la teoría del LF [24]. Para finalizar encontramos el bronce púrpura de Li cuasi-1D $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. Este compuesto presenta una transición Metal-Aislante a 24K que no puede ser asociada ni a la formación de una ODC o de una ODE y cuya naturaleza aún está por determinar. Además a esta transición sigue otra a un estado SC a 2 K [25].

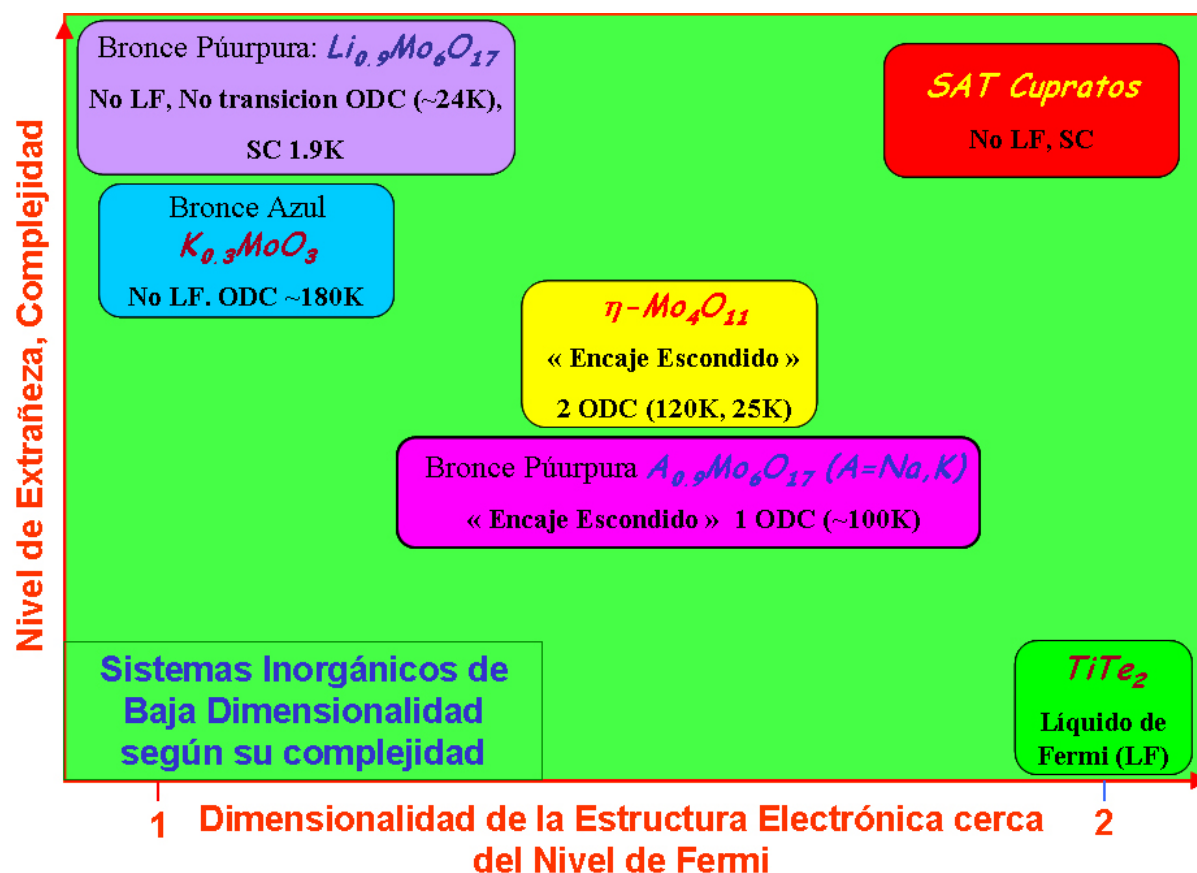


Figura 1.2.: Algunos conductores inorgánicos de baja dimensionalidad representados en función de su dimensión y de su “complejidad”.

El objeto de esta memoria se centrará en los compuestos que aparecen en la parte central del diagrama 1.2.: los óxidos metálicos inorgánicos cuasi-2D de Molibdeno KMo_6O_{17} y $\eta-Mo_4O_{11}$, los cuales pertenecen a la más amplia familia de materiales denominada *bronces*. Estos compuestos son interesantes por un lado debido a las inestabilidades electrónicas ya mencionadas, por el otro, debido a su dimensionalidad, intermedia entre 1 y 2 dimensiones, y que hacen de estos materiales un banco de pruebas ideal para investigar la validez y desviaciones de modelos teóricos tales como el LF, LL, etc.

En particular este trabajo se centra en el estudio de sus estructuras electrónicas mediante la técnica de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES), tanto en el estado normal metálico a temperatura ambiente, como en su estado de ODC a temperaturas inferiores a la temperatura crítica de transición. En el campo de los compuestos de baja dimensionalidad, la técnica de ARPES se ha revelado como la más potente en el estudio experimental de la estructura electrónica de estos compuestos.

Con respecto al estado normal, se ha efectuado una completa caracterización de la estructura electrónica de la fase Magneli $\eta-Mo_4O_{11}$. Se ha medido la estructura electrónica completa de la banda de conducción de dicho material, en diferentes configuraciones que nos permiten tanto la técnica de fotoemisión, como la fuente de **Radiación Sincrotrón** (RS). Las bandas experimentales se han comparado con cálculos teóricos existentes en la literatura, donde se puede apreciar un acuerdo cualitativo bastante razonable. Igualmente se ha caracterizado la SF de dicho material poniendo en evidencia la validez del modelo de encaje

escondido que se aplica en este tipo de compuestos bidimensionales para explicar las inestabilidades de ODC que se presentan.

Con respecto al bronce púrpura cuasi-2D de potasio, $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$, se han caracterizado mediante la misma técnica los estados normal y de ODC. De nuevo estos resultados concuerdan con los modelos teóricos existentes. Entre los principales resultados se encuentran signos evidentes del desarrollo de una ODC a baja temperatura. También es interesante que a partir tanto de los datos a baja como a alta temperatura el análisis de las posibles desviaciones que el comportamiento de estos materiales con respecto al modelo de LF pueden presentar.

La exposición de los resultados de este trabajo se verá precedida por dos capítulos en los que se hará una revisión general tanto de la técnica y el equipo experimental, como una revisión teórica de los principales aspectos (inestabilidades electrónicas, características singulares de los compuestos, etc) que aquí se tratan.

Más concretamente, en el capítulo 2 se introducen las herramientas utilizadas para estudiar la estructura electrónica de los compuestos presentados. Se expondrá en que consiste la técnica de la fotoemisión y la fotoemisión resuelta en ángulo, la información que puede obtenerse gracias a ella, así como los diferentes modelos teóricos que la describen, los llamados modelos de uno y tres pasos. Así mismo se introducirán conceptos importantes como Función Espectral, elementos de matriz para la fotoemisión o autoenergía. Igualmente se explicará el sistema experimental en el que se han obtenido los resultados, haciendo una breve incursión en el mundo de la Radiación Sincrotrón, con la cual se han medido la mayor parte de los datos presentados.

En el capítulo 3 se presentará una visión general de las inestabilidades electrónicas que presentan los compuestos analizados en este trabajo: Por un lado estudiaremos la Transición de Peierls, y la formación de un estado de Onda de Densidad de Carga desde el punto de vista atómico y electrónico, así como el estudio de las propiedades que estos compuestos presentan en su SF y que conducen a la inestabilidad señalada, el llamado “encaje” de la SF y el modelo de “encaje escondido”. Por otro lado se hará una breve revisión de los modelos teóricos aplicables en sistemas de baja dimensionalidad tales como el LF o LL, o variaciones de éstos. Finalmente se presentará una clasificación de los llamados sólidos de baja dimensionalidad, las principales familias y propiedades que presentan.

Por su parte, en los capítulos 4 y 5 se presentarán los resultados experimentales correspondientes al estado normal el compuesto $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, como al de ODC del bronce púrpura $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$, respectivamente. Para finalizar en el capítulo 6 se expondrán las principales conclusiones que se extraen de este trabajo.

Bibliografía:

1. R.P. Feynman. *There's plenty of Room at the Bottom*. in *Reunión Anual de la Sociedad Americana de Física*. 1959. Instituto de Tecnología de California (Caltech): Engineering and Science.
2. A. Zangwill, *Physics at Surfaces*. 1988, New York: Cambridge University Press.
3. C.R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol., 1974. **11**: p. 212.
4. L. Harris, J. Vac. Sci. Technol., 1974. **11**: p. 23.
5. <http://nobelprize.org/physics>.
6. *Physics and Chemistry of Low Dimensional Inorganic Conductors. NATO-ASI Series B.*, ed. C. Schlenker, et al. Vol. 354. 1996, New York: Plenum Press.
7. L. Roca, *Tesis Doctoral*. 2003, Universidad Autónoma de Madrid.
8. D.D.D. Ma, C.S. Lee, F.C.K. Au, S.Y. Tong, y S.T. Lee, Science, 2003. **299**: p. 1874.
9. G. Grüner, *Density Waves in Solids*. Frontiers in Physics. 1994: Addison-Wesley.
10. R.E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*. 1955, New York: Oxford University Press.
11. H. Frölich, Proc. Roy. Soc. London, 1954. **A223**: p. 296.
12. M. Greenblatt, Acc. Chem. Res., 1996. **29**: p. 219-228.
13. R.E. Thorne, *Charge-Density-Wave Conductors*. Physics Today, 1996. **May**.
14. A.W. Overhauser, Phys. Rev., 1962. **128**: p. 1437.
15. M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*. 2^a ed. 1996, New York: Mc Graw-Hill.
16. R. Comès, M. Lambert, H. Launois, y H.R. Zeller, Phys. Rev. B, 1973. **8**: p. 571.
17. P. Monceau, N.P. Ong, A.M. Portis, A. Meerschaut, y J. Roussel, Phys. Rev. Letters, 1976. **37**: p. 602.
18. J. Dumas, C. Schlenker, J. Markus, y R. Buder, Phys. Rev. Letters, 1983. **50**: p. 757.
19. *Low Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*, ed. C. Schlenker. 1989, Dordrecht (The Netherlands): Kluwer.
20. J.G. Bednorz y K.A. Müller, Z. Phys. B - Condensed Matter, 1986. **64**: p. 189.
21. N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics*. 1976, Philadelphia: Plenum Press.
22. J.-M. Luttinger, J. Math. Phys., 1963. **4**: p. 1154.
23. *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials*. Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, ed. H.P. Hughes and H.I. Starnberg. 2000, Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
24. B. Dardel. 1994, Université de Neuchâtel.
25. G.-H. Gweon, J.D. Denlinger, J.W. Allen, R. Claessen, C.G. Olson, H. Höchst, J. Marcus, C. Schlenker, y L.F. Scheemeyer, J. .of Elect. Spect. and Rel. Phenom., 2001. **117-118**: p. 481-502.

Capítulo II

Proceso de Medida y Sistema Experimental

2.1. La técnica de Fotoemisión Resuelta en Ángulo.

2.1.1. Introducción y notas históricas.

La Espectroscopía de Fotoemisión es una antigua técnica experimental aún en uso extensivo más de 100 años después de su descubrimiento. En 1887, mientras trataba de confirmar la teoría electromagnética ondulatoria de la luz de Maxwell, el físico alemán Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894, figura 2.1) descubrió que se generaba una corriente eléctrica cuando una fuente de luz incidía sobre un material[1, 2]. A este efecto se le denominó *efecto fotoeléctrico*. Dicho efecto presentaba las siguientes características:

- Según se incrementaba la intensidad de la luz incidente, la tasa de electrones expulsados (fotocorriente) también aumentaba.
- Existía una frecuencia umbral para cada material por debajo del cual no se expulsaban electrones.
- La energía cinética de los electrones emergentes era independiente de la intensidad de la luz, pero dependiente de la frecuencia de ésta.
- El proceso de expulsión electrónica tomaba menos de 3×10^{-9} s en producirse.

En 1905 el físico Philipp Lenard (1862-1947) quien trabajó como asistente de Hertz en la universidad de Berlín y posteriormente fue profesor en la universidad de Kiel recibió el premio Nobel de física, en parte, por determinar experimentalmente parte de estas propiedades. En el mismo año, Einstein explicó teóricamente este fenómeno a partir de una cuantización de la luz en forma de paquetes de energía llamados *fonones*. Cada fotón posee una cantidad discreta de energía relacionada con su frecuencia por medio de la constante de Plank: $E = h\nu$. Einstein recibió el premio Nobel principalmente por su trabajo en esta teoría en 1921. Dos años después sería Milikan quien lo recibiría tras probar experimentalmente los trabajos teóricos de Einstein. Más recientemente, el físico sueco Kai M. Siegbahn (1918) recibiría el premio Nobel en 1981 por sus trabajos en el desarrollo de la espectroscopía de fotoemisión de alta resolución [3].

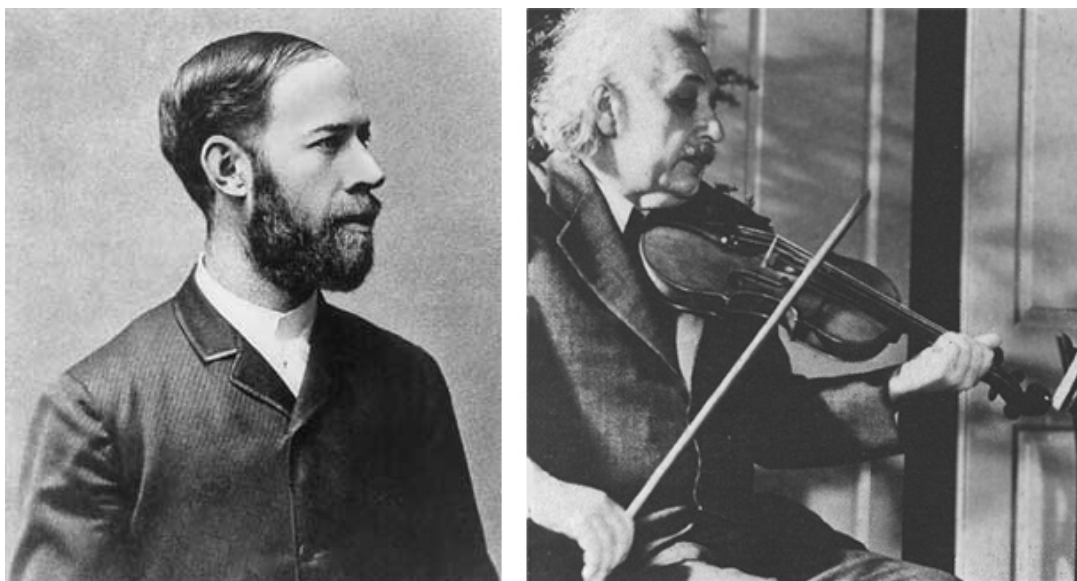


Figura 2.1. Heinrich Rudolf Hertz (izquierda) y Albert Einstein (derecha), descubridores del efecto fotoeléctrico.

La técnica de Espectroscopia de Fotoemisión puede dividirse en un principio en dos grandes grupos atendiendo a la energía de la luz incidente: **Espectroscopia de Fotoemisión Ultravioleta** (*UPS del inglés “Ultraviolet Photoemission Spectroscopy”*) y la **Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X** (*XPS del inglés “X-Ray Photoemission Spectroscopy”*). En el primero de los casos accederemos y estudiaremos los niveles electrónicos más externos, aquellos de la banda de valencia, mientras que en el segundo se podrá acceder al estudio de los niveles electrónicos más internos de los átomos de la muestra en estudio.

Sin embargo fue a mediados de la década de los 60 cuando se daría un nuevo y definitivo impulso a esta técnica con el desarrollo y las primeras investigaciones en Radiación Sincrotrón. Dichos trabajos conllevaron a la aparición de nuevas técnicas o al desarrollo de anteriores ya conocidas, tales como la **Espectroscopia de Fotoemisión Resuelta en Ángulo** (*ARPES del inglés “Angle Resolved Photoemission Spectroscopy”*, o también conocida como *ARUPS del inglés “Angle Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy”*)

La espectroscopia de fotoemisión (PES, del inglés “*Photoemission Spectroscopy*”), y sus diferentes variaciones, se ha establecido como uno de los métodos más importantes para el estudio de la estructura electrónica de moléculas, sólidos y superficies. Además su aplicación se extiende a un amplio número de disciplinas tales como la química de superficies o la ciencia de materiales, y ha contribuido de forma muy significativa a la comprensión de principios fundamentales en la física del estado sólido.

2.1.2. Descripción del Proceso de la Fotoemisión Resuelta en Ángulo.

En cierto modo, la técnica de fotoemisión tal y como es usada hoy en día es muy similar a la usada en sus comienzos. En la figura 2.2 se muestra un esquema básico de un experimento actual de fotoemisión resuelta en ángulo indicándose los principales componentes que participan y el proceso que tiene lugar.

En un experimento clásico de ARPES una fuente de luz, que puede ser una lámpara de descarga de gas, un tubo de rayos X, una fuente de radiación sincrotrón, o incluso un láser, emite fotones de energía $h\nu$ y polarización caracterizada por el vector potencial \vec{A} que son dirigidos hacia la muestra a estudiar. La luz emitida incide sobre la superficie de la muestra bajo un ángulo de incidencia definido (ψ en la figura) y los electrones excitados por efecto fotoeléctrico son analizados con respecto a su Energía cinética mediante un analizador electrostático, a su ángulo de salida (θ_A), e incluso a su espín.

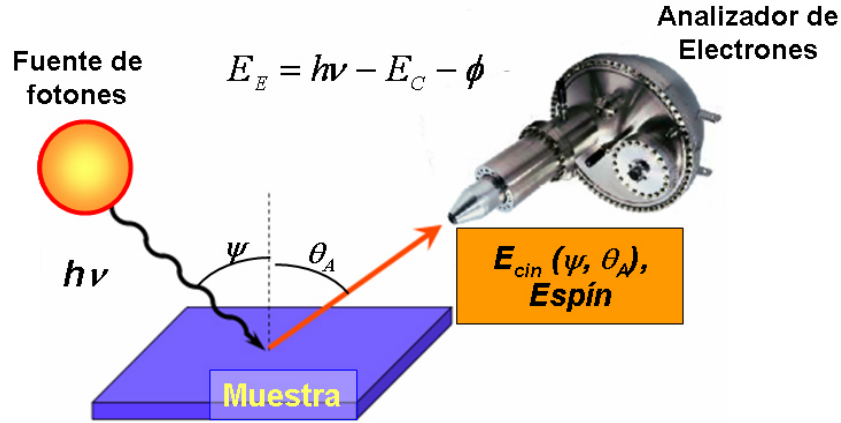


Figura 2.2. Representación esquemática de un experimento de fotoemisión.

De esta forma, a partir de la Energía Cinética, E_c , del electrón fotoemitido es posible conocer la energía de enlace del electrón dentro de la muestra, E_E , si se conoce la función de trabajo de la misma, ϕ . Aplicando el principio de conservación de la energía se tendrá que la energía de enlace, E_E viene dada por:

$$E_E = h\nu - E_C - \phi \quad (2.1)$$

En la figura 2.3 se representa esquemáticamente como los niveles electrónicos dentro del sólido se relacionan con la distribución en energía de los electrones emitidos por excitación óptica. De esta forma se observa como un espectro de fotoemisión es un registro del número de electrones detectados en función de la energía, y consiste en una serie de picos situados en las E_C correspondientes a las E_E de los electrones en el interior del sólido, energías relacionadas a través de la ecuación 2.1.

En realidad la figura 2.3 no deja de ser un diagrama muy esquemático de la distribución en energías de los electrones emitidos, ya que a los picos señalados debería añadirse un fondo debido a los electrones que sufren colisiones inelásticas con la red del sólido en su camino en dirección al vacío, con su consiguiente pérdida en energía.

Un experimento de fotoemisión integrada consiste en discriminar las energías cinéticas de los electrones fotoemitidos sumando todas las contribuciones a través de todas las direcciones de salida de estos.

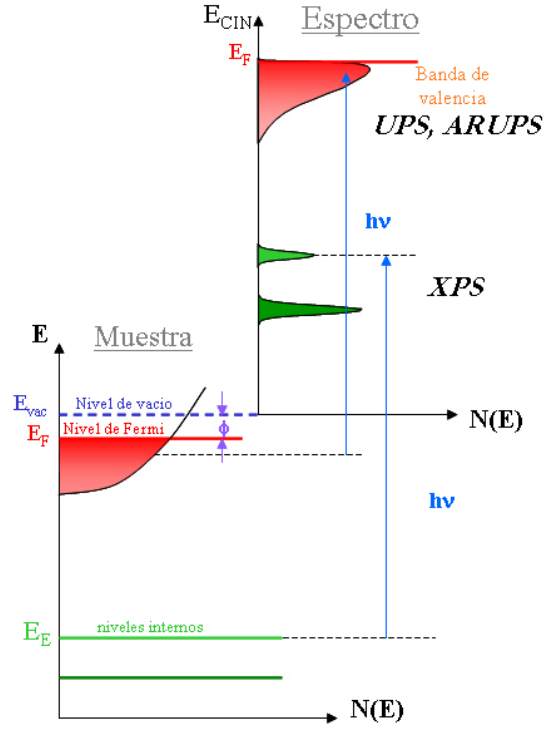


Figura 2.3. Relación entre los niveles internos de un sólido y la distribución en energía de los fotoelectrones emitidos [1, 2].

Sin embargo, en la técnica de ARPES, la discriminación con respecto a la dirección de salida de los electrones se convierte en un factor esencial. Así pues, la determinación de la distribución en energías de los electrones emitidos con respecto a su ángulo de salida, unido a otros factores que pueden ser determinados experimentalmente como la energía del haz incidente, su ángulo de incidencia o su polarización nos van a permitir determinar la estructura electrónica de bandas del compuesto a estudiar, así como la simetría de los estados electrónicos en el interior de la muestra.

Para la determinación experimental de la estructura de bandas tridimensional de un sólido deberemos conocer la energía y el vector de onda que tenía el electrón en el interior del orbital antes de la absorción del fotón a partir de la energía cinética y ángulo de salida del electrón emitido. La situación experimental real se complica debido a la presencia de la superficie de la muestra, la cual rompe la simetría traslacional en la dirección normal a la superficie. De esta forma tendremos que, por un lado, la componente paralela a la superficie del vector de onda del electrón emergente, \vec{k}_{\parallel} , se conservará (salvo por un vector \vec{G} de la red recíproca de la superficie), es decir:

$$\vec{k}_{\parallel}^{\text{interior}} = \vec{k}_{\parallel}^{\text{exterior}} + \vec{G} \quad (2.2)$$

mientras que con respecto a la componente normal, \vec{k}_{\perp} , esto no sucederá viéndose el electrón saliente refractado. Así, una determinación completa de la estructura de bandas de un material tridimensional requerirá suposiciones adicionales.

Sin embargo estas complicaciones pueden evitarse en el caso de que la información proporcionada por \vec{k}_{\perp} sea irrelevante, este es el caso, por ejemplo, de los estados de

superficie, o de **sistemas 2D**, como los bronce de Molibdeno o los cupratos. En este caso, la simple medida de la energía cinética, E_c , junto a la del ángulo polar de emisión θ y azimutal ϕ con respecto a una dirección de alta simetría bastarán para identificar completamente la relación de dispersión en el interior del sólido. De esta forma, asumiendo la conservación de la componente paralela del electrón, se tendrá que el valor del momento paralelo vendrá dado por la expresión:

$$|\vec{k}_{||}| = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_c} \sin\theta = 0.512 \sqrt{E_c} \sin\theta \quad (2.3)$$

en donde se ha asumido al electrón saliente como libre, y donde la segunda parte de la igualdad nos da $k_{||}$ en \AA^{-1} si la E_c viene dada en eV.

2.1.3. Modelos teóricos de la Fotoemisión. Modelo de 1 y 3 pasos. Función Espectral.

La fotoemisión es un complejo proceso que involucra numerosos fenómenos como la excitación, traslado a través del sólido y expulsión de un electrón a través de una superficie. Esto conlleva que no exista una teoría exacta y sencilla que describa todo el proceso. En un principio, el llamado *modelo de un paso*, en el cual la absorción del fotón, la fotoexcitación y la emisión del electrón son tratados como un proceso único y coherente debería tratar la fotoemisión de forma exacta. Sin embargo, la inclusión de efectos de volumen, superficie y vacío en un Hamiltoniano que ya de por sí incluye el proceso de fotoexcitación, así como la consideración de estados de superficie, volumen o instantáneos hacen que el problema sea extremadamente complejo.

La modelización del proceso de Fotoemisión va a permitir que se desarrollen cálculos teóricos que simulen el proceso de fotoemisión para distintos compuestos permitiendo la comparación con los resultados experimentales. Existen programas teóricos en la actualidad que simulan el proceso de la fotoemisión. En particular, se han conseguido excelentes resultados utilizando el modelo de 1 paso en el óxido superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BISCO) en los trabajos llevados a cabo por Bansil y Lindroos [4].

Principalmente es por estas razones, que usualmente la fotoemisión se describe de forma mucho más intuitiva a partir del llamado *modelo de tres pasos*, en el cual la fotoexcitación es factorizada en tres procesos discretos independientes, cada uno de los cuales tendrá su propia función de probabilidad. Dichos procesos son los siguientes:

1. Excitación óptica del electrón.
2. Transporte del electrón a través del sólido.
3. Escape del electrón de la superficie del sólido al vacío.

En la figura 2.4 se han representado ambos modelos esquemáticamente.

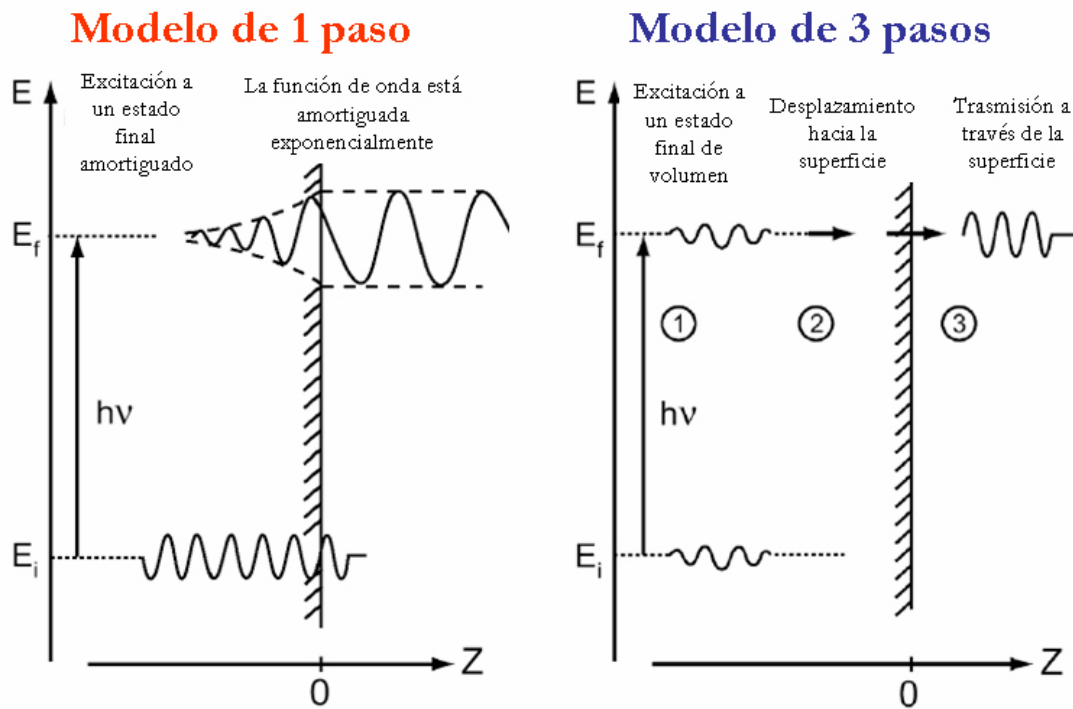


Figura 2.4. Representación esquemática de los modelos de fotoemisión de uno y tres pasos.

De esta manera la intensidad de fotoemisión vendrá dada por el producto de estos tres términos:

- La probabilidad para una excitación óptica.
 - Una probabilidad de dispersión mientras los electrones se propagan por el sólido en su camino a la superficie.
 - Una función de transmisión para el escape en el vacío a través de la barrera superficial.
- Es el **paso 1** el que contiene toda la información intrínseca al proceso de excitación en sí mismo y será tratado en más detalle a continuación.
 - El **paso 2** puede ser expresado como un recorrido libre medio efectivo, λ , el cual sería proporcional a la probabilidad de que el electrón pueda recorrer el camino hacia la superficie sin sufrir ningún tipo de colisión. Estos sucesos de carácter inelástico se reflejan en el espectro como un fondo uniforme independiente de su ángulo de salida.
 - Finalmente la llamada función de transmisión con la que se describe el **paso 3** toma los valores 1 o 0 según el electrón excitado posea o no la energía suficiente para superar la función de trabajo y escapar al vacío. [5]

Así pues, dentro del modelo de los tres pasos, el término correspondiente al primer paso es el que va a presentar la información más relevante. De esta forma el problema puede resumirse entonces a calcular la función de probabilidad correspondiente a una excitación óptica de electrones con estados iniciales i , y función de onda respectiva ψ_i , hacia una serie de estados finales f , con funciones de onda correspondientes ψ_f , caracterizados por un fotoelectrón con momento k , y energía cinética $E_C = \hbar^2 k^2 / 2m$ y el sistema restante de $(N-1)$

electrones. Dicha excitación óptica es producida por medio de un campo de fotones caracterizados por un vector potencial \vec{A} .

La intensidad de fotocorriente emitida, I_{PES} , será proporcional a la probabilidad de transición de tal excitación óptica. Dicha excitación puede tratarse a partir de la teoría general de perturbaciones dependientes del tiempo a primer orden a partir de la llamada *regla de oro de Fermi* [6], a partir de la cual se tendrá [1, 5, 7, 8]:

$$I_{PES} \propto \sum_{f,i} \omega_{fi} = \sum_{f,i} \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.4)$$

donde E_i y E_f son las energías de los estados inicial y final respectivamente y $h\nu$ la energía del fotón incidente.

La interacción de los electrones con un campo electromagnético oscilante en el tiempo $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}) e^{2\pi i \nu t}$ se describe por la sustitución canónica del operador momento \vec{p} por $\vec{p} + \vec{A}$. Despreciando términos del orden de \vec{A}^2 solo válidos para campos electromagnéticos muy intensos (por ejemplo: aplicaciones láser) el Hamiltoniano resultante para la interacción electrón-fotón será [5, 7]:

$$H_{int} = \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) = \frac{e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) \quad (2.5)$$

En (2.5) se ha utilizado la llamada *aproximación dipolar*, donde suponemos que la variación espacial del vector polarización de la luz \vec{A} es muy pequeña, prácticamente constante, en las dimensiones atómicas (lo cual resulta ser válido para el ultravioleta): $\vec{p} \cdot \vec{A} \propto \vec{\nabla} \cdot \vec{A} \approx 0$. Sin embargo esta suposición plausible para el interior del volumen, deja de ser cierta para variaciones de \vec{A} a través de la barrera superficial de potencial debido al rápido cambio en la respuesta dieléctrica del sólido. Esto causa el llamado *efecto fotoeléctrico de superficie*, del cual se ha visto que puede llegar a jugar un papel nada despreciable en fotoemisión en metales simples, como Ag(111) [9, 10], o efectos de *doblado de bandas* (“band bending”) en interfases en semiconductores [11, 12].

Una nueva aproximación es necesaria para simplificar el problema y llegar así a obtener una expresión manejable para la intensidad de fotocorriente emitida. Se trata de la llamada *Aproximación Instantánea* (del inglés “sudden approximation”). Esta aproximación asume que el fotoelectrón se desacopla del fotohueco inmediatamente después de la excitación y no lleva así ninguna información sobre la relajación del estado excitado de los $(N-1)$ -electrones, es decir, la aproximación instantánea es más exacta cuanto más rápido el fotoelectrón escapa de la región de la excitación. Para energías en los rayos-X (XPS) la aproximación es perfectamente válida, sin embargo no es el caso del todo en la fotoemisión ultravioleta, aunque ciertas estimaciones no excluyen de su validez [5].

Así pues, sustituyendo el Hamiltoniano de interacción 2.5 en la expresión general para la intensidad fotoemitida 2.4 y haciendo uso de la *aproximación instantánea* se puede demostrar que la intensidad de un espectro de fotoemisión vendrá dada por [1, 5, 13]⁴:

$$I_{PES}(\vec{k}, E_{cin}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f,i} |M_{f,i}^{\vec{k}}|^2 A(\vec{k}, \omega) \quad (2.6)$$

donde $A(\vec{k}, \omega)$ es la llamada *Función de densidad espectral* o simplemente *Función Espectral*⁵ para un vector de onda \vec{k} y energía $E = \hbar\omega$ ⁽⁶⁾ y que está relacionada con la función de Green para una partícula por:

$$A(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G(\vec{k}, \omega) \quad (2.7)$$

$M_{f,i}^{\vec{k}}$ viene dado por el elemento de Matriz, cuya influencia en la intensidad de fotoemisión se verá en detalle en la siguiente sección:

$$M_{f,i}^{\vec{k}} = \frac{e}{mc} \langle \psi_f | \vec{A} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle \quad (2.8)$$

con ψ_f y ψ_i los estados iniciales y finales sobre los cuales corre la suma de la expresión 2.6.

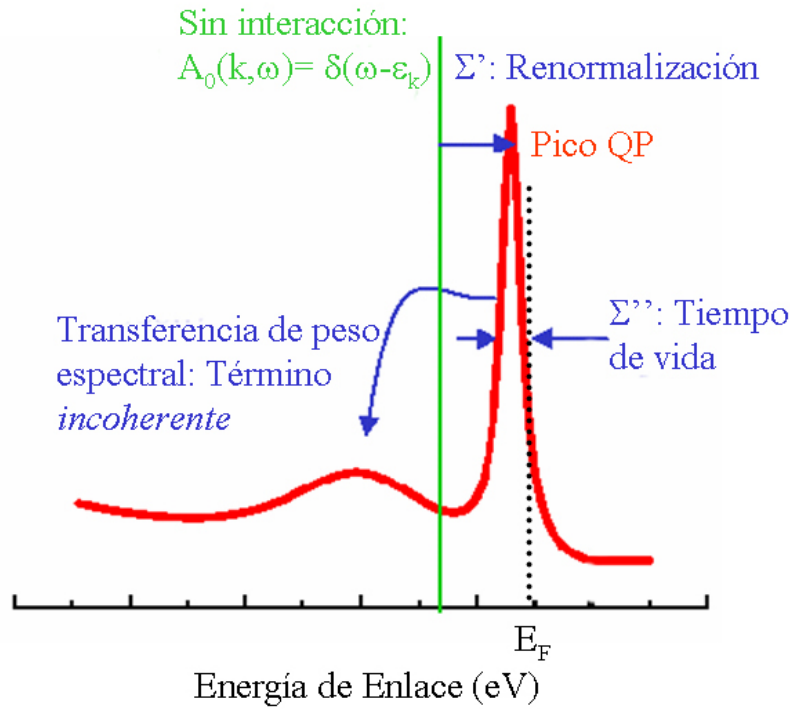


Figura 2.5. Esquema para la función de densidad espectral $A(\vec{k}, \omega)$ en el caso no interaccionante (verde) y en el caso de una sistema interaccionante en un líquido de Fermi.

⁴ Por simplicidad en la lectura, se ha omitido un exhaustivo desarrollo matemático.

⁵ No confundir A , *función densidad espectral* con \vec{A} *vector potencial* de la luz.

⁶ En lo sucesivo en la notación siguiente, pueden aparecer tanto E , como ω , ya que varía según autores, sin embargo en cualquiera de los casos nos estamos refiriendo a la misma variable.

En el caso ideal de electrones no interaccionantes la función de Green para una partícula viene dada por:

$$G(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{E - E_0(\vec{k})} \quad (2.9)$$

De esta forma, la función de densidad espectral para sistemas de electrones no interaccionantes será:

$$A(\vec{k}, \omega) = \delta(E - E_0(\vec{k})) \quad (2.10)$$

En este caso, el espectro de fotoemisión estaría compuesto por deltas de Dirac a las energías E_i de los estados iniciales ψ_i (en verde en la figura 2.5).

Sin embargo en un caso más general de partículas interaccionantes las funciones de Green y la función espectral son considerablemente más complejas e incluso para problemas simples no se conocen exactamente. En el caso de estos sistemas los efectos debidos a las interacciones entre las partículas se engloban en el operador denominado *Autonergia* Σ . Esto nos va a permitir escribir una expresión formalmente simple para la función de Green $G(\vec{k}, \omega)$ análoga al caso de las partículas independientes (ecuación 2.9):

$$G(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{E - E_0(\vec{k}) - \Sigma(E, \vec{k})} \quad (2.11)$$

Sustituyendo la expresión 2.11 en 2.7 se obtendrá para la función de densidad espectral:

$$A(\vec{k}, E) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\vec{k}, E)}{\left[E - E_0(\vec{k}) - \text{Re} \Sigma(\vec{k}, E) \right]^2 + \left[\text{Im} \Sigma(\vec{k}, E) \right]^2} \quad (2.12)$$

La función espectral así obtenida se encuentra representada en la figura 2.5, para un líquido de Fermi, el cual puede ser entendido de forma muy básica como una renormalización del modelo metálico de electrones libres para el caso de un sistema de muchos cuerpos. La curva no tiene estrictamente la forma de una lorentziana simétrica [1, 13, 14]. Físicamente la función espectral nos da el peso de un hueco añadido al mar de electrones, sobre el conjunto de $(N-1)$ auto-estados del sistema de muchos cuerpos. Con respecto al caso de partículas no interaccionantes se produce una renormalización en el pico ahora relacionado con una *cuasi-partícula*.

El desplazamiento en energía con respecto a la delta de Dirac viene dado por la parte real de la autonergia $\text{Re} \Sigma(\vec{k}, E)$ ($\Sigma'(\vec{k}, E)$ en la figura 2.5), siendo la energía renormalizada a la que se encuentra el pico de $\omega = \varepsilon_k + \text{Re} \Sigma$, como se indica en la figura 2.5. El ensanchamiento en el pico tiene relación con la parte imaginaria $\text{Im} \Sigma(\vec{k}, E)$, cuya anchura viene dada por $(\text{Im} \Sigma)^2$ ($\Sigma''(\vec{k}, E)$ en la figura 2.5) y nos indica el tiempo de vida de la cuasi-partícula.

En la figura 2.5 se aprecia también una ligera “protuberancia” satélite a la izquierda del pico principal. Esto es debido a que en un tratamiento más formal, en las expresiones 2.11 y 2.12 existiría otro término llamado *incoherente* el cual sería el responsable de los llamados *satélites* en torno a los picos principales de fotoemisión, los cuales resultarían de excitaciones del sistema de electrones

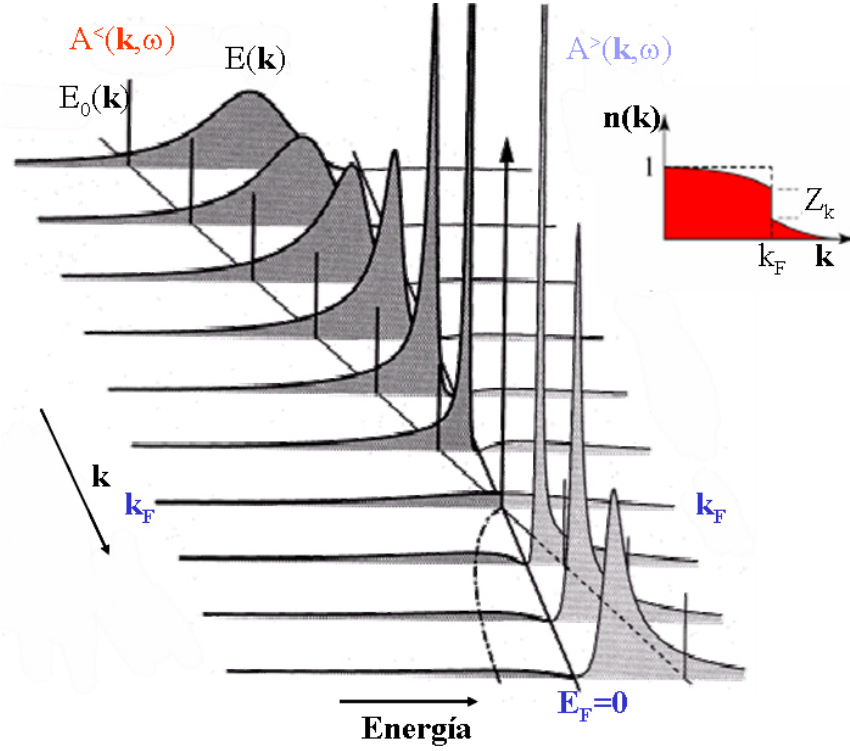


Figura 2.6. Evolución de la función espectral en un modelo de líquido de Fermi. $A^<$ y $A^>$ denotan las funciones espectrales para estados ocupados y desocupados. En espectros de fotoemisión se medirá la primera, mientras que la segunda es relevante en fotoemisión inversa. Arriba a la derecha aparece la función de densidad de estados en función del vector de onda, k .

Podemos tratar de ver como la función espectral variará con la energía y el momento. A partir de argumentos generales se puede mostrar que para un líquido de Fermi la autoenergía Σ tiende a cero según nos acercamos al nivel de Fermi de la forma [13]:

$$\left. \begin{aligned} \text{Im}\Sigma(\vec{k}, E) &\sim (E - E_F)^2 \\ \text{Re}\Sigma(\vec{k}, E) &\sim -(E - E_F) \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

Debido a que la función espectral cumple que:

$$\int_{-\infty}^{E_F} A(\vec{k}, \omega) d\omega = 1 \quad (2.14)$$

la variación de la función espectral con la energía según nos alejemos en el nivel de Fermi, consistirá en una disminución de intensidad del pico a la vez que éste se ensancha de forma que se siga cumpliendo 2.14. La evolución esquemática de la función espectral para una

cuasi-partícula con respecto al momento \vec{k} y energía E aparece representada en la figura 2.6 (adaptada de ref. [7]) comparado con el espectro que correspondería a una partícula libre (deltas de Dirac $E_0(k)$).

2.1.4. Influencia de los elementos de matriz en el espectro de fotoemisión. Reglas de selección. Influencia de la polarización.

En la sección anterior se vio que la intensidad emitida en un espectro de fotoemisión dependía (ecuación 2.6) de la función de densidad espectral $A(\vec{k}, \omega)$, analizada en el apartado precedente, la cual se veía modulada por un elemento de matriz $M_{f,i}$ que viene dado en la aproximación dipolar por la expresión 2.8.

El elemento de matriz, $|M_{f,i}|^2$ es el responsable de la modulación de la intensidad en un espectro de fotoemisión resuelta en ángulo. Así pues, tomando la expresión 2.8 veremos que la intensidad de fotoemisión puede verse afectada según varíe la energía de fotones $h\nu$, el ángulo de incidencia de los fotones con respecto a la normal de la muestra, φ , o según sean los ángulos de salida de los electrones, θ , φ . El ángulo formado por electrón emergente se relaciona con el momento $k_{||}$, según se vio en la ecuación 2.3, con lo cual se puede esperar que la intensidad de fotoemisión varíe según la zona de Brillouin en la que nos encontremos.

Normalmente el cálculo exacto de estos elementos de matriz no es simple. Sin embargo, podemos sacar unas ciertas conclusiones importantes haciendo un sencillo análisis cualitativo.

- **Reglas de Selección: Determinación de la paridad de los estados electrónicos:**

Una de las principales ventajas de utilizar la Radiación Sincrotrón como fuente de luz es la propiedad de que la luz producida se encuentre polarizada (lineal o circularmente).

En este caso supondremos que la luz es linealmente polarizada y distinguiremos entre dos configuraciones diferentes, según el vector polarización de la luz (también llamado vector potencial anteriormente) sea paralelo o perpendicular al *plano de emisión*, el cual esta formado por la normal a la muestra y la dirección de salida del electrón emergente. De esta forma, como veremos a continuación se puede obtener información acerca de la simetría de los estados iniciales de los electrones detectados.

Si el plano de emisión resulta ser un plano especular de la superficie de la muestra vamos a poder discernir la simetría de los estados electrónicos iniciales según el vector polarización de la luz sea paralelo o perpendicular a dicho plano.

Para ello partimos de la ecuación obtenida para el elementos de matriz, 2.8. El estado final $|\psi_f\rangle$ se puede aproximar a primer orden como una onda plana con frentes esféricos, como se refleja en la figura 2.7, con lo cual podremos considerar la función de onda del electrón detectado $|\psi_f\rangle$ como par respecto ha dicho plano.

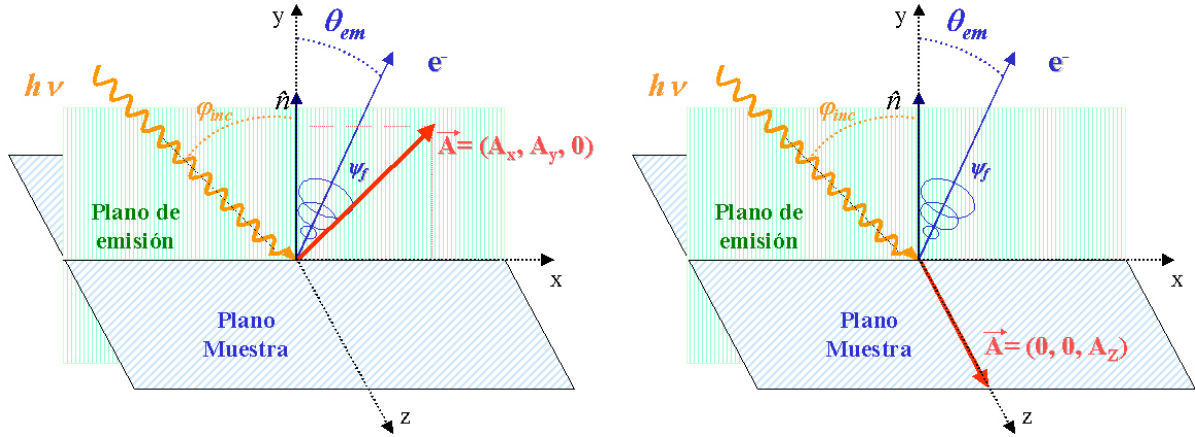


Figura 2.7. Esquemas experimentales según sea al vector polarización \vec{A} paralelo (a) o perpendicular (b) al plano de emisión. Si éste es un plano especular de la muestra la configuración a) detectará estados de simetría par mientras que la b) hará lo propio con estados de simetría impar.

Así pues nos queda analizar la paridad del estado inicial $|\psi_i\rangle$ respecto a dicho plano, y el producto $\vec{A} \cdot \vec{p}$ para conocer cuando el elemento de matriz M_{fi} nos dará una contribución no nula.

Para ello tendremos en cuenta que el operador \vec{p} puede expresarse como: $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, con lo cual la simetría del producto $\vec{A} \cdot \vec{p}$ será la misma que la del operador $\vec{A} \cdot \vec{\nabla}$.

a) $\vec{A} \parallel$ Plano Emisión (Fig. 2.7.a): $\vec{A} = A_x\hat{x} + A_y\hat{y}$

Comprobamos la paridad de $\vec{A} \cdot \vec{\nabla}$ con respecto al plano especular:

$$\left. \begin{aligned} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}(x, y, z) &= A_x \frac{\partial}{\partial x} + A_y \frac{\partial}{\partial y} \\ \vec{A} \cdot \vec{\nabla}(x, y, -z) &= A_x \frac{\partial}{\partial x} + A_y \frac{\partial}{\partial y} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \vec{A} \cdot \vec{\nabla}(x, y, z) = \vec{A} \cdot \vec{\nabla}(x, y, -z) \Rightarrow \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \text{ Par}$$

Entonces: $M_{fi} \propto \underbrace{\langle \psi_f |}_{\text{Par}} \underbrace{\vec{A} \cdot \vec{\nabla}}_{\text{Par}} |\psi_i\rangle \Rightarrow |\psi_i\rangle \text{ es PAR}$

b) $\vec{A} \perp$ Plano Emisión (Fig. 2.7.b): $\vec{A} = A_z\hat{z}$

Comprobamos la paridad de $\vec{A} \cdot \vec{\nabla}$ con respecto al plano especular:

$$\left. \begin{aligned} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}(x, y, z) &= A_z \frac{\partial}{\partial z} \\ \vec{A} \cdot \vec{\nabla}(x, y, -z) &= -A_z \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \vec{A} \cdot \vec{\nabla}(x, y, z) = -\vec{A} \cdot \vec{\nabla}(x, y, -z) \Rightarrow \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \text{ Impar}$$

Entonces: $M_{fi} \propto \underbrace{\langle \psi_f |}_{\text{Par}} \underbrace{\vec{A} \cdot \vec{\nabla}}_{\text{Impar}} |\psi_i\rangle \Rightarrow |\psi_i\rangle \text{ es IMPAR}$

- **Influencia del ángulo de incidencia de la luz:**

Para terminar de conocer los factores que afectan a las variaciones de la intensidad en un espectro de fotoemisión, debido al elemento de matriz de fotoemisión, a continuación veremos la influencia de la variación del ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra

En el caso en que el vector polarización de la luz sea paralelo al plano de emisión (configuración par en la figura 2.7), dicho vector \vec{A} podrá expresarse en función de sus dos componentes, paralela y perpendicular a la muestra. Podemos distinguir dos casos extremos según el vector polarización sea normal o paralela al plano de la muestra (Figura 2.8):

- **Polarización S (Fig. 2.8.a):** El haz de luz $h\nu$ es normal a la muestra, con lo cual tan solo tendremos una componente del vector polarización de la luz, \vec{A}_{\parallel} , o componente s del vector polarización. A partir del producto $\vec{A} \cdot \vec{p}$, podremos pensar (en una aproximación clásica) en este caso que se privilegiará la excitación de estados de simetría paralela al plano.
- **Polarización P (Fig. 2.8.b):** El haz de luz $h\nu$ es paralelo a la muestra, con lo cual tan solo tendremos una componente del vector polarización de la luz, \vec{A}_{\perp} , o componente p del vector polarización. En este caso que se verán privilegiados la excitación de estados de simetría perpendicular al plano de la muestra.

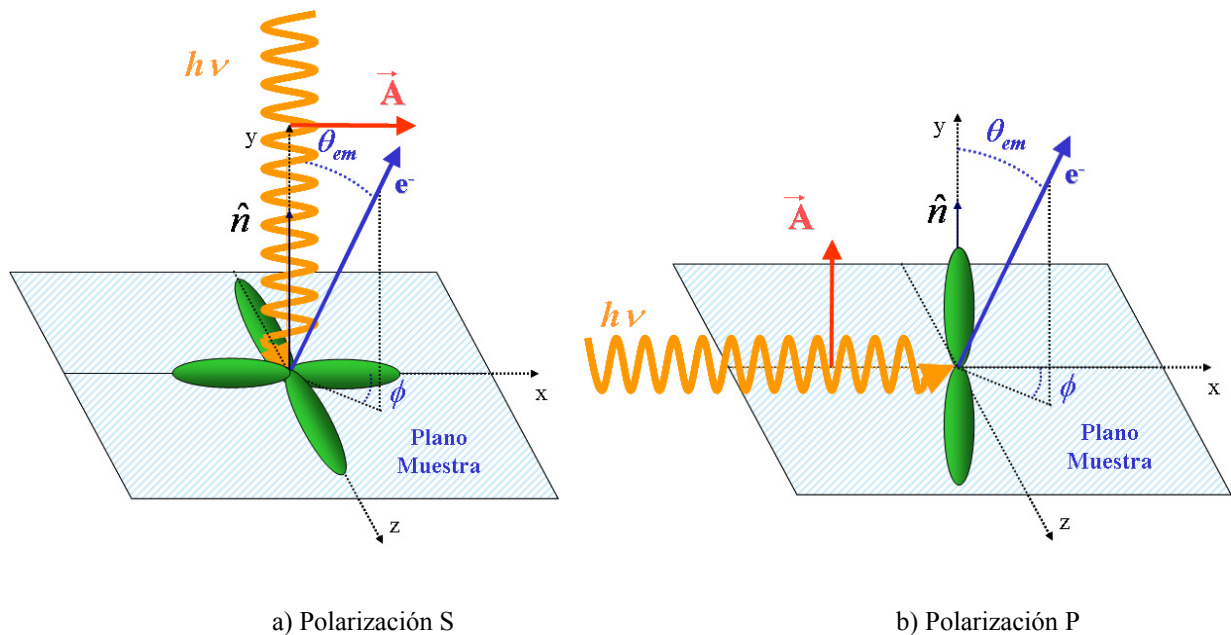


Figura 2.8. Diagramas esquemáticos para el proceso de fotoemisión con (a) radiación en polarización S y (b) en Polarización P

2.2. La Radiación Sincrotrón:

2.2.1. Definición y Concepto de la Radiación Sincrotrón. Evolución histórica y desarrollo de los sincrotrones: Principales Componentes.

La luz es una poderosa herramienta para la mayoría de las ciencias experimentales. Tanto en física como en química, biología e incluso en medicina, la luz es utilizada como sonda para obtener información de la materia objeto de estudio [15, 16]. Dependiendo de cómo la luz interactúe con la materia se pueden obtener diferentes informaciones sobre la muestra que se quiere investigar. Esta interacción dependerá en forma fundamental de las propiedades de la luz.

Un **Sincrotrón** es una gran instalación que produce luz con unas propiedades extraordinarias, la llamada **Radiación Sincrotrón (RS)**, y que hacen de él una herramienta indispensable en el estudio de numerosas ciencias experimentales, no solo en Física del Estado Sólido, sino también en otras disciplinas tales como Astrofísica, biología molecular, etc.

La Radiación Sincrotrón puede definirse como la radiación electromagnética emitida por una partícula cargada que se mueve a velocidades relativistas mientras describe una trayectoria circular. La historia de la RS está asociada a grandes nombres de la física desde finales del s. XIX. Maxwell fue el primero, con sus ecuaciones (1873), en poner de manifiesto que cambios tanto en la densidad de carga como de corriente daban como resultado ondas electromagnéticas, lo cual fue demostrado por Hertz en 1887. Lienard (1898) derivó una expresión para las pérdidas de energía para partículas relativistas circulando en un campo magnético homogéneo. Su trabajo está considerado como el primer desarrollo en RS. A continuación fueron Shott y Schwinger (1907) quienes establecieron una expresión para la distribución angular y en energía de dicha radiación [17].

La primera observación experimental en el visible de esta radiación electromagnética se produjo en 1946 en Estados Unidos en una pequeña máquina de 70 MeV en el laboratorio de la General Electric. Sin embargo fueron aún necesarios 20 años más para que la RS fuera explotada como fuente de radiación electromagnética.

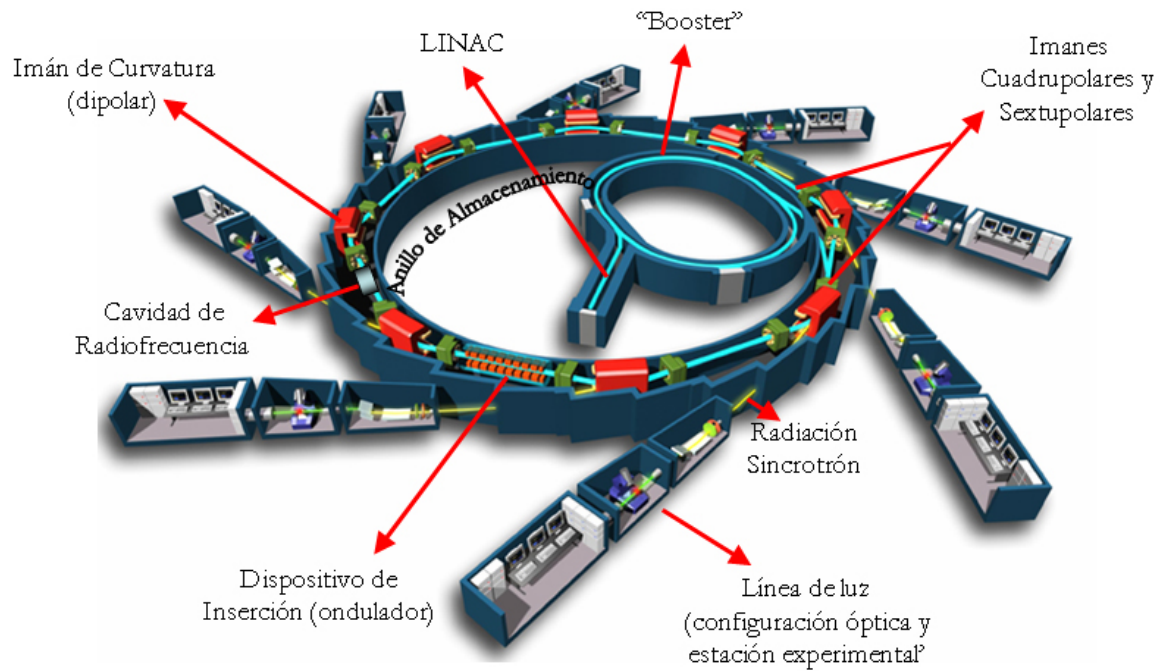


Figura 2.9. Representación esquemática de un anillo de almacenamiento.

Los primeros aceleradores circulares, las llamadas **máquinas de primera generación**, fueron concebidas para el estudio de la física de partículas, con lo cual la radiación sincrotrón no dejaba de ser considerada como un efecto parásito no deseado debido a que las pérdidas de energía por radiación impedían el aumento de ésta de manera considerable. Sin embargo, fue en ese momento, cuando científicos ajenos a la física de partículas decidieron instalar experiencias en paralelo a los aceleradores para tratar de extraer y aprovechar dicha radiación en ultravioleta y rayos X [16, 17].

Como consecuencia de ello en los años 80 se construyeron las llamadas **máquinas de segunda generación**, ya con el único objetivo de la explotación de la RS. Estas máquinas consistían en **anillos de almacenamiento** (Figura 2.9) formados por segmentos rectos y curvos donde se inyectaban electrones (o positrones) previamente acelerados. La luz se produce en los tramos curvos debido a la acción de los llamados **imanes de curvatura**. Cada vez que un electrón es sometido al intenso campo magnético producido por estos imanes dipolares, las partículas cargadas son obligadas a curvar su trayectoria, emitiéndose de este modo la RS (Figura 2.10). Al moverse las partículas cargadas a velocidades relativistas, la radiación es emitida a lo largo de un estrecho cono en dirección tangencial a la trayectoria circular como se esquematiza en la figura 2.10.

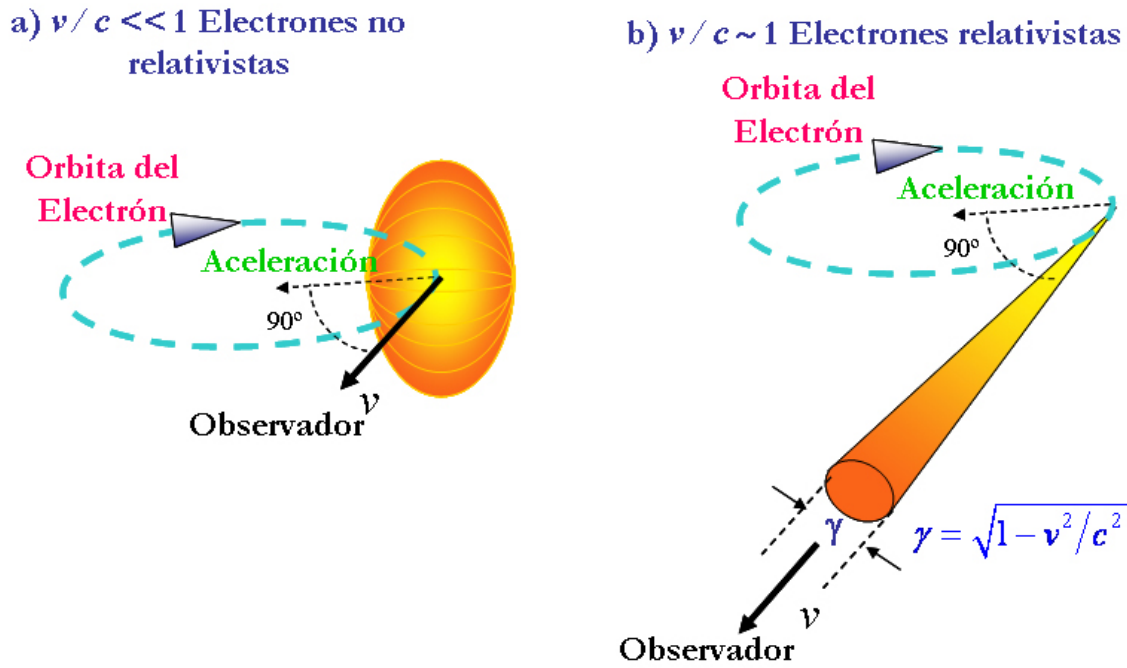


Figura 2.10. Distribución angular de la radiación emitida por una carga eléctrica que describe una trayectoria circular para, (a) el caso clásico en que se mueve con velocidad no relativista, y, (b) en el caso relativista en el que la velocidad de la partícula es próxima a la de la luz. La anchura del cono de radiación, γ , será más estrecha, cuanto mayor sea la velocidad de la partícula, v (adaptada de [15]).

La distribución angular de la potencia radiada por una partícula sometida a una aceleración perpendicular a su velocidad, siendo ésta próxima a la de la luz ($v \approx c$), puede aproximarse a la expresión (véase fig. 2.10) [18, 19]:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{q^2 a^2}{\pi c^3} \frac{1}{\left(1 - \frac{v}{c} \cos \theta\right)^4} \quad (2.15)$$

donde a es el módulo del vector aceleración, y θ es el ángulo formado por el vector posición del observador y el vector velocidad. De esta expresión podemos deducir que la mayor parte de la potencia se va a emitir en torno a un cono muy estrecho a lo largo de la dirección tangencial de la partícula. Así pues la RS se va a caracterizar por un gran flujo de fotones emitido en un haz muy colimado. Esta y otras propiedades que se verán más adelante hacen de la RS una herramienta muy especial para su uso en espectroscopía.

Es a lo largo de estas direcciones tangentes en las que se emite la luz donde se colocan las llamadas **líneas de luz**, cuyo objetivo es, por un lado, focalizar mediante un sistema óptico de espejos la radiación emitida, y por el otro monocromatizar la RS mediante un monocromador, de forma que se pueda seleccionar la longitud de onda requerida para realizar las experiencias. De esta forma, la luz focalizada y monocromatizada desemboca en la estación experimental donde incidirá sobre la muestra a estudiar. Los **monocromadores** suelen consistir en cristales de Si o Ge, para el caso de los Rayos X duros, o de rejillas (redes de difracción con espaciado micrométrico), para el ultravioleta, o rayos x blandos. La energía se escoge colocando una rejilla a la salida del monocromador a un determinado ángulo.

Podemos aumentar la resolución en energía disminuyendo la apertura de esta, si bien, podemos correr el riesgo de disminuir de forma importante la intensidad del haz [15].

Para conseguir una corriente estable, los electrones deben ser previamente acelerados antes de ser introducidos en el anillo de almacenamiento. Normalmente esta aceleración se produce en dos etapas. La primera se realiza mediante una aceleración lineal, en el llamado **LINAC** (figura 2.9), que permite a los electrones alcanzar un 10% de su energía final. En una segunda etapa, los electrones son acelerados en un anillo circular, normalmente denominado **“booster”** en el cual adquieren ya su energía final de inyección en el anillo de almacenamiento. Con el objetivo de que el haz de electrones se mantenga estable dentro del anillo se introducen en éste las llamadas **cavidades o generadores de radiofrecuencia**, las cuales consiguen comunicar a los electrones la energía perdida por radiación en cada vuelta.

En los años 90 empezaron a construirse las denominadas **maquinas de tercera generación**, cuya principal innovación consistía en la introducción en los tramos rectos del anillo de almacenamiento de estructuras magnéticas denominadas **dispositivos de inserción** (figura 2.11). Estos dispositivos consisten en estructuras formadas por imanes multipolares permanentes, generalmente de unos 3 o 4 metros de largo. Dichos imanes producen un movimiento serpenteante del haz de electrones que hace que emita luz en cada una de las ondulaciones. Todos estos haces originados en cada ondulación interfieren constructivamente de forma que el resultado final es un haz de luz de gran intensidad (del orden de 10^4 a 10^6 veces superior que la radiación emitida en los imanes de curvatura, según sea la energía del fotón).

Cuando todos estos haces producidos en cada tramo curvo de la trayectoria ondulatoria son coherentes, la intensidad final resulta mucho mayor que la suma de todos ellos. Cuando se da esta condición de coherencia el dispositivo recibe el nombre de **ondulador**, y en caso contrario se le denomina **“wiggler”** (del inglés “wiggler”: balancearse, contonearse).

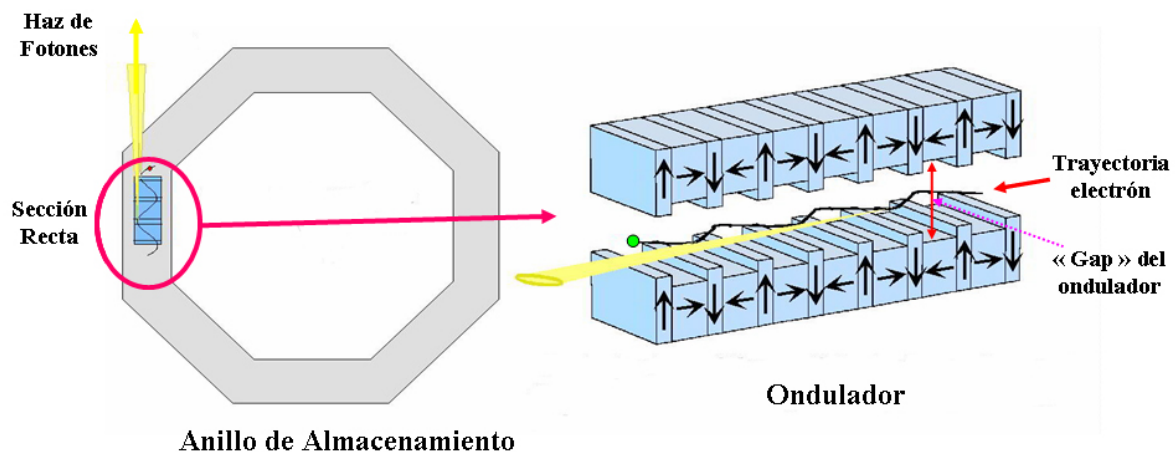


Figura 2.11. Esquema del funcionamiento de un dispositivo de inserción (un ondulador). Éste se sitúa en los tramos rectos del sincrotrón. Los imanes multipolares que lo forman ondulan la trayectoria del haz de electrones, produciéndose radiación en cada uno de los tramos curvos. El resultado final es un haz de intensidad mucho más grande que el que sería obtenido tan solo por un imán dipolar.

Los imanes multipolares del dispositivo de inserción producen un campo magnético sinusoidal vertical lo que causará una deflexión en la trayectoria de las partículas oscilando estas en el plano horizontal con el mismo periodo que el campo magnético creado por los imanes.

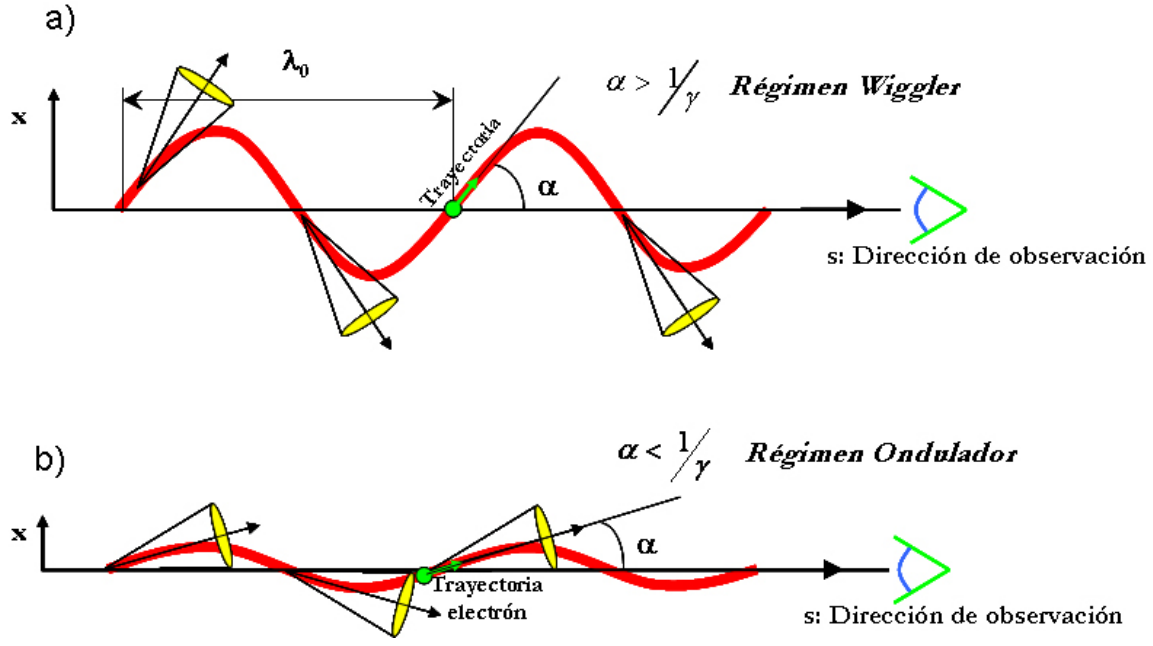


Figura 2.12. Dispositivos de inserción: a) Régimen Wiggler. b) Régimen Ondulador.

El campo magnético puede ser expresado de la forma [17]:

$$B_z = B_0 \cos\left(\frac{2\pi s}{\lambda_0}\right) \quad (2.16)$$

donde B_0 es la amplitud máxima del campo y λ_0 es la variación espacial periódica (indicada en la figura 2.12). La trayectoria de un electrón sometido a tal campo será puramente horizontal y su divergencia y posición serán respectivamente:

$$x' = \frac{K}{\gamma} \sin\left(\frac{2\pi s}{\lambda_0}\right) \quad (2.17)$$

$$x = \frac{K\lambda_0}{2\pi\gamma} \cos\left(\frac{2\pi s}{\lambda_0}\right) \quad (2.18)$$

siendo $x'_{max} = K/\gamma = \alpha$ la máxima divergencia angular y $x_{max} = K\lambda_0/2\pi\gamma$ el máximo desplazamiento. K es el llamado *parámetro de deflexión*, y viene dado por la expresión:

$$K = 0.0934 B_0(T) \lambda_0(mm) \quad (2.19)$$

En el régimen *wiggler* (fig. 2.12.a) el observador ve una serie de distintos pulsos de luz cada uno de ellos de similar intensidad al que sería producido por un imán de curvatura con la misma amplitud de campo magnético. Los pulsos se suman incoherentemente.

Sin embargo en el régimen de ondulador (fig. 2.12.b) el ángulo y el desplazamiento transversal son tan pequeños que el observador puede “ver” al electrón durante la longitud completa del elemento de inserción, por lo tanto, durante un intervalo de tiempo mucho más

grande comparado con un imán de curvatura. Esto resulta en un espectro mucho más estrecho alrededor de energías de fotones privilegiadas, llamadas los armónicos del ondulator, cuyas longitudes de onda vienen dadas por [17, 19]:

$$\lambda_n = \frac{\lambda_0}{2n\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} \right) \quad (2.20)$$

Finalmente, y antes de pasar a exponer las principales propiedades de la radiación sincrotrón, como recapitulación, en la figura 2.13 se ha representado de forma esquemática la evolución de la intensidad de las fuentes de Rayos X a lo largo del todo s. XX. La intensidad suele mediante el brillo que corresponde al número de fotones por segundo, por unidad de área y por unidad de ángulo sólido para un rango espectral del 0,1% del total.

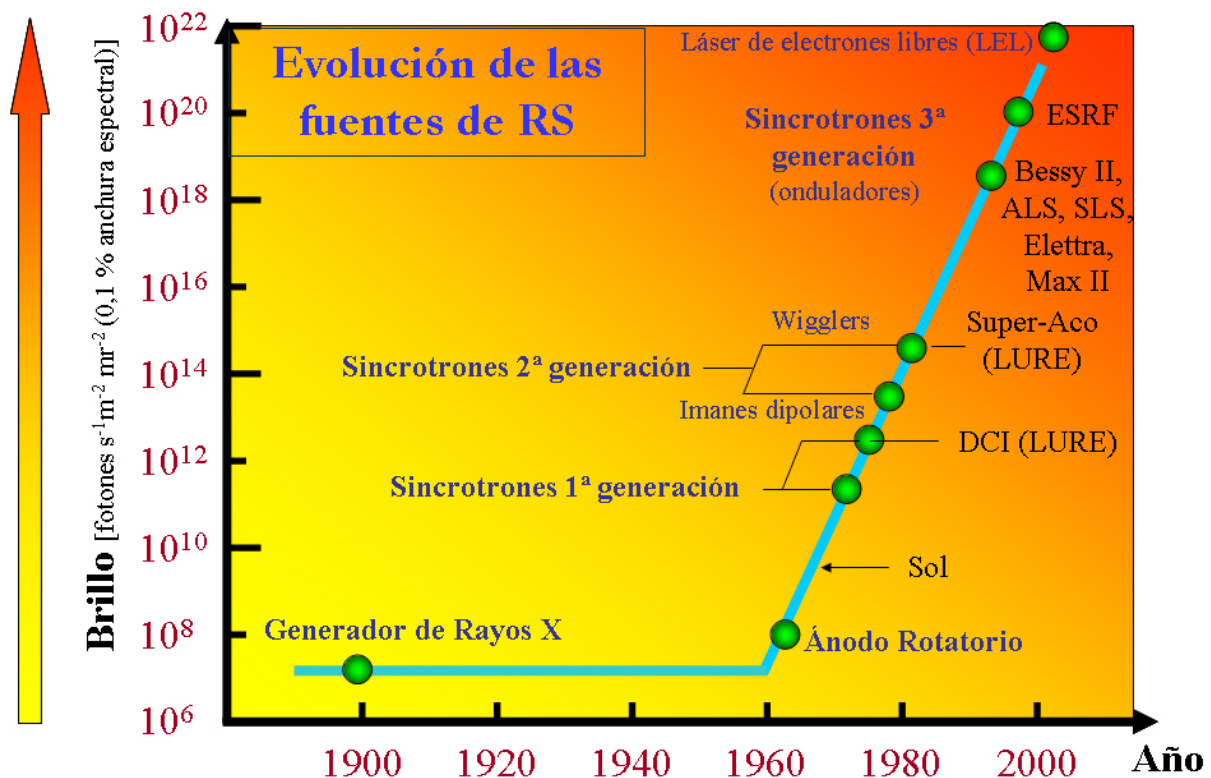


Figura 2.13. Evolución de las fuentes de RS a lo largo del siglo XX, en función de su brillo (número de fotones por segundo, por unidad de área y por unidad de ángulo sólido para un rango espectral del 0,1% del total) [15, 16, 20].

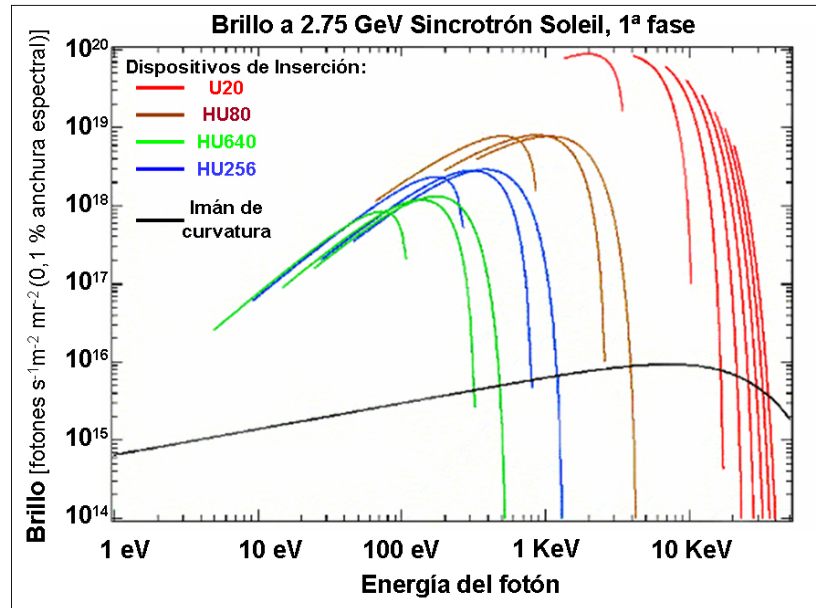


Figura 2.14. Brillo para los imanes de curvatura y los distintos dispositivos de inserción para la primera fase del sincrotrón Soleil [21].

2.2.2. Propiedades de la Radiación Sincrotrón.

En la sección anterior ya se ha hecho mención de algunas de las propiedades que hacen de ella una herramienta esencial en muchas disciplinas. A continuación se enumeran de forma más ordenada y detallada sus principales características [15, 22]:

- **Rango Espectral muy amplio** que puede llegar a ir desde los Infrarrojos hasta Rayos X duros: La distribución de la energía radiada por un imán dipolar se distribuye en una curva de tipo cuerpo negro, denominada función espectral universal de un imán dipolar (figura 2.15). Esta función está caracterizada por una energía crítica, ε_c , que viene determinada por la energía de los electrones (o positrones) en órbita. Este amplio margen espectral hacen de la RS una herramienta única en un gran número de técnicas y disciplinas, en particular para las espectroscopias de fotoemisión, técnicas de difracción de rayos X, espectroscopias de absorción de Rayos X, etc.
- **Alta Intensidad de fotones:** Esta se puede caracterizar a partir de diferentes magnitudes:
 - i. El *flujo de fotones*: Es el número de fotones emitidos por segundo y por miliradián para una banda de anchura espectral de $\Delta\lambda/\lambda=10^{-3}$.
 - ii. El *brillo*: Es el flujo de fotones por ángulo sólido.

En la figura 2.13 aparece representado la evolución de las fuentes de RS en función de su brillo. Esta gran intensidad permite la posibilidad de realizar experimentos en tiempos muy cortos, con una extraordinaria relación señal/ruido, y una gran resolución en energía, lo cual posibilita resolver estructuras que antes quedaban ocultas por su baja intensidad. Igualmente al

poder realizar experimentos en tiempos muy cortos resulta posible “ver” la evolución de procesos en tiempo real.

- **Radiación muy colimada, fuente “puntual”:** El pequeño diámetro del haz de luz, junto a su escasa divergencia permite mantener el haz con un tamaño menor a 1mm^2 a incluso varios metros. Esto va a influir en que el error a la hora de seleccionar una energía de fotón en el monocromador sea mucho menor, ganándose en resolución en energía. Igualmente esta propiedad resulta muy interesante en el caso de técnicas como la fotoemisión resuelta en ángulo ya que al disponer de un haz prácticamente puntual nos permitirá ganar en resolución angular. Igualmente una fuente tan puntual va a ser muy útil en las llamadas “*técnicas de microfoco*” las cuales se sirven de un pequeño punto focal de radiación sobre la muestra: Dicho punto de radiación se podrá mover sobre la muestra a modo de escáner de forma que pueda construirse una imagen de la misma de una forma secuencial [23].
- **Polarización (lineal, circular):** La luz producida en un sincrotrón esta polarizada linealmente en el plano de la orbita de los electrones y circularmente polarizada por encima o por debajo de dicho plano. Igualmente puede obtenerse luz circularmente polarizada variando la configuración de los campos magnéticos de un ondulator. La luz linealmente polarizada (como se vio en la sección 2.1.4.) resulta extremadamente útil en experimentos de fotoemisión. Igualmente la luz circularmente polarizada resulta interesante a la hora de realizar experimentos espectroscópicos sobre materiales magnéticos, ya que cambiando la polarización, a derechas, o a izquierdas, se observan diferencias en los momentos magnéticos de estos materiales (dicroísmo magnético).
- **Estructura temporal:** El haz de electrones dentro de un sincrotrón no es continuo, sino que está organizado en “paquetes” de electrones. Esto quiere decir que el haz de luz tampoco es continuo sino que está formado por pulsos de luz. Estos pulsos normalmente son demasiado rápidos como para ser resueltos por los detectores habituales, con lo cual en la práctica, el haz de luz no deja de parecer continuo. Sin embargo en determinadas ocasiones y para ciertos experimentos, puede aumentarse el intervalo entre los pulsos de luz (hasta algunos cientos de nanosegundos) disminuyendo el numero de paquetes introducidos en el anillo, y con detectores especiales, pueden estudiarse fenómenos tales como la excitación de algún proceso interno de la muestra y estudiar el relajamiento hasta el siguiente pulso de luz.

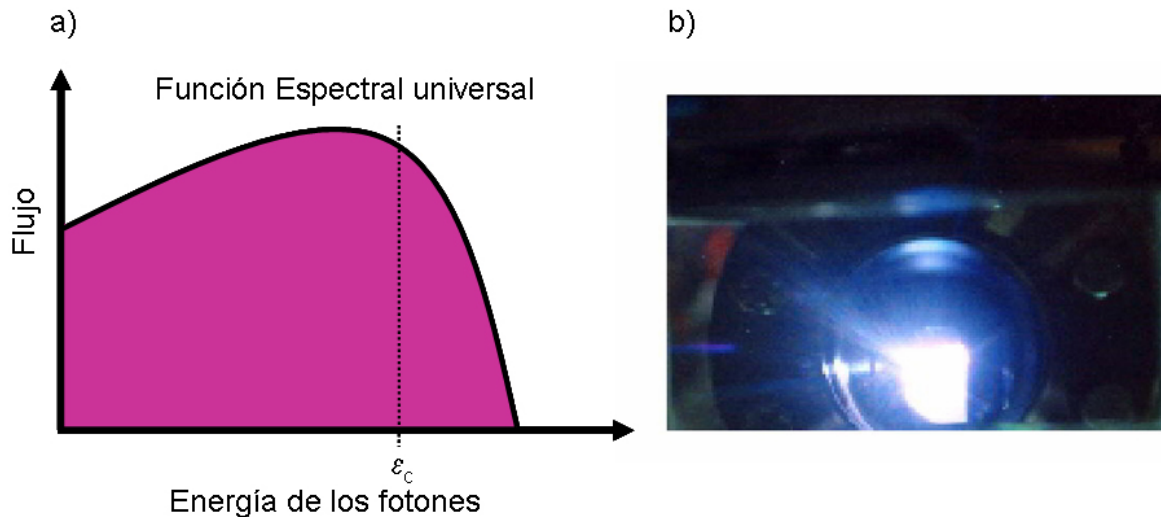


Figura 2.15. a) Curva espectral universal para un imán de curvatura, o dipolar. b) Imagen de luz sincrotrón después de salir del ondulator antes de entrar al monocromador (LURE, superAco, línea SU8).

2.3. Sistema Experimental:

2.3.1. El Laboratorio para la Utilización para la Radiación Electromagnética (LURE): El anillo de almacenamiento SuperACO.

El conjunto del trabajo experimental y los resultados presentados en este trabajo han sido medidos con la técnica de fotoemisión, utilizando como fuente de fotones la radiación sincrotrón de la línea hispano-francesa, SU8 (ANTARES), la cual se hallaba conectada al anillo de almacenamiento SuperACO del laboratorio LURE (*“Laboratoire pour l’Utilisation du Rayonnement Electromagnétique”*) situado en Orsay, Francia. El anillo SuperACO nació como la evolución del antiguo ACO (*“Anneau de Collisions”* Anillo de colisiones), sincrotrón de primera generación en el que se comenzaron a realizar las primeras experiencias con radiación sincrotrón. En diciembre 2003 produjo su último haz de luz para dejar lugar al nuevo sincrotrón francés SOLEIL.

En la figura 2.16 tenemos un plano del anillo del superACO sobre el cual se ha indicado en azul la línea SU8. En la tabla 2.1 aparecen representadas las principales magnitudes que caracterizaban al anillo SuperACO. En particular se puede destacar que existían tres modos distintos de operación cada uno de los cuales estaba indicado para diferentes experimentos. En primer lugar estaba el modo de 24 paquetes, ideal para técnicas espectroscópicas. En un segundo modo de operación se disminuía el número de paquetes a 2, y tal y como se explicó en la sección 2.2.2, era posible la realización de experimentos con estructura temporal, si bien la realización de espectroscopía seguía siendo posible. Finalmente existe un tercer modo de operación, el del llamado Láser de Electrones Libres (LEL).

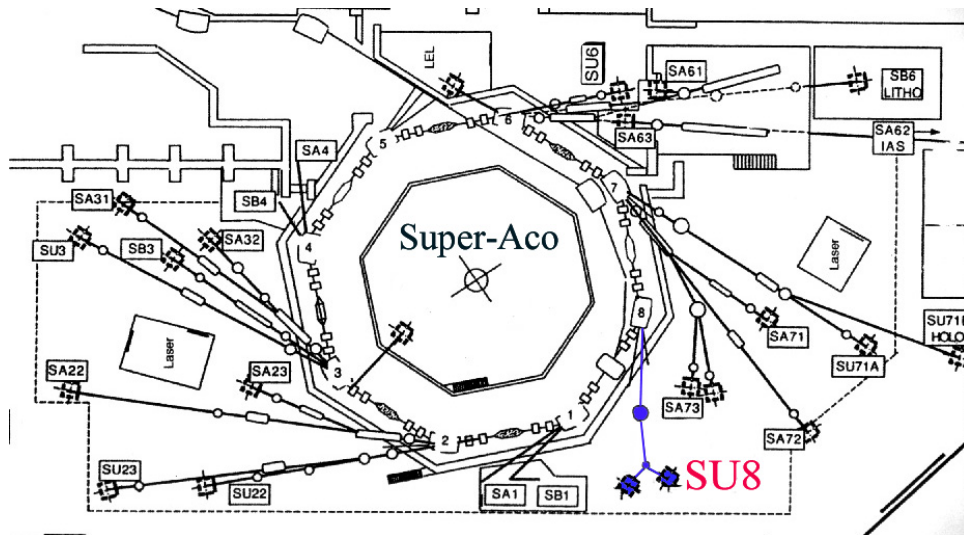


Figura 2.16. a) Plano del anillo de almacenamiento SuperAco donde se ha indicado en azul la línea SU8 ANTARES junto con la estación experimental.

Longitud de circunferencia	72 m
Partículas	Positrones
Energía	800 MeV
Pérdida por vuelta	21 KeV
Longitud de Onda Crítica, λ_c	18.5 Å
Emitancia	$3.7 \cdot 10^{-8}$ m.rad
Modos de Operación	24 paquetes; corriente I=400 mA; tiempo de vida=5 h.
	2 paquetes; I=200 mA; tiempo de vida=3h
	Láser de Electrones Libres (LEL): 600 MeV

Tabla 2.1. Principales parámetros y características del anillo de almacenamiento SuperACO [24].

2.3.2. El sincrotrón SOLEIL.

El nuevo sincrotrón francés SOLEIL nació casi como una evolución natural del LURE cuando, a pesar de la continua introducción de mejores e innovaciones en este último, sus prestaciones comenzaban a quedar por debajo de los nuevos sincrotrones de 3ª generación tales como el ESRF (Grenoble, Francia). Aprovechando por un lado la experiencia adquirida durante décadas en el LURE y por el otro los nuevos avances tecnológicos en Radiación Sincrotrón, comenzó a construirse a finales del 2002 y su puesta en funcionamiento dando servicio a los primeros usuarios esta prevista que sea a lo largo del 2006. La puesta en marcha de las líneas de luz será en dos fases, y se espera que para final del 2009 el sincrotrón se encuentre en régimen completo de explotación, con 24 líneas de luz en funcionamiento [21].

En la tabla 2.2 aparecen las principales características en las que se puede apreciar la evolución considerable con respecto al anillo SuperAco:

Longitud de circunferencia	354 m
Partículas	Electrones
Energía	2.75 GeV
Emitancia H	3.7 nm.rad
Emitancia V	37 pm.rad
Modos de Operación	Corriente Multi-paquetes; I=500 mA; tiempo de vida=15 h.
	8 paquetes; I=80 mA; tiempo de vida=21h

Tabla 2.2. Principales parámetros y características del sincrotrón SOLEIL [21].

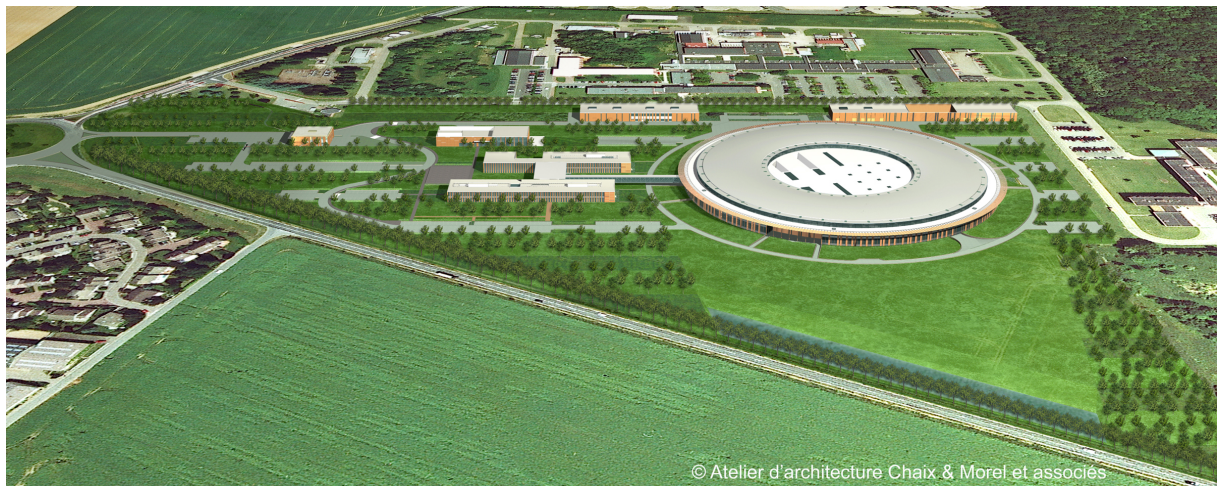


Figura 2.17. Imagen de SOLEIL, en Saclay (Francia).

2.3.3. La línea de luz ANTARES.

En la línea de luz SU8 podemos destacar principalmente dos componentes. En primer lugar era una de las únicas cuatro líneas en poseer un elemento de inserción en el SuperACO. Dicho dispositivo podía actuar tanto como *wiggler*, como ondulator, variando la longitud del “gap”, es decir, el espaciado entre las dos filas de imanes (véase fig. 2.11). Este dispositivo aseguraba una alta intensidad y un alto flujo de fotones. En la tabla 2.2 se enumeran las principales características del ondulator.

En segundo lugar cabe destacar el monocromador el cual asegura una alta resolución espectral en la estación experimental al final de la línea. La combinación de estos dos elementos esenciales proporciona una fuente de radiación intensa cuyo rango va desde el ultravioleta hasta los rayos X blandos con un espectro desde los 15 eV hasta los 950 eV.

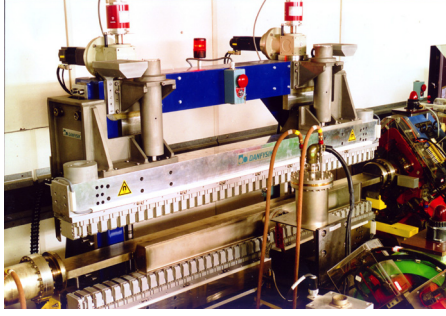
Tecnología	Híbrido	
Longitud de Periodo	100 mm	
Apertura (Gap) mínima	39 mm	
Apertura (Gap) máxima	250 mm	
Número total de polos	(22 x 2) x 2	
Longitud total del ensamblaje magnético	2200 mm	
Campo Promedio (T=20°C)	> 0.45 T	

Tabla 2.3. Principales parámetros del ondulator de la línea SU8.

La configuración óptica del sistema esta definida por el monocromador con seis rejillas planas y tres espejos esféricos en su interior (figura 2.18). Los nueve elementos ópticos del monocromador son fácilmente intercambiables en condiciones de ultra alto vacío con objeto de poder seleccionar fácilmente la energía de los fotones. Las rejillas están realizadas en sílice, a las que se les ha aplicado recubrimientos de Platino o Níquel con el objetivo de conseguir la mayor reflectividad posible. Las características de cada una de las rejillas han sido incluidas en el esquema óptico de la línea representado en la figura 2.18. Finalmente como elementos ópticos pre- y post- focalizadores se han elegido espejos toroidales los cuales permiten desacoplar la focalización en los planos horizontales y verticales [25].

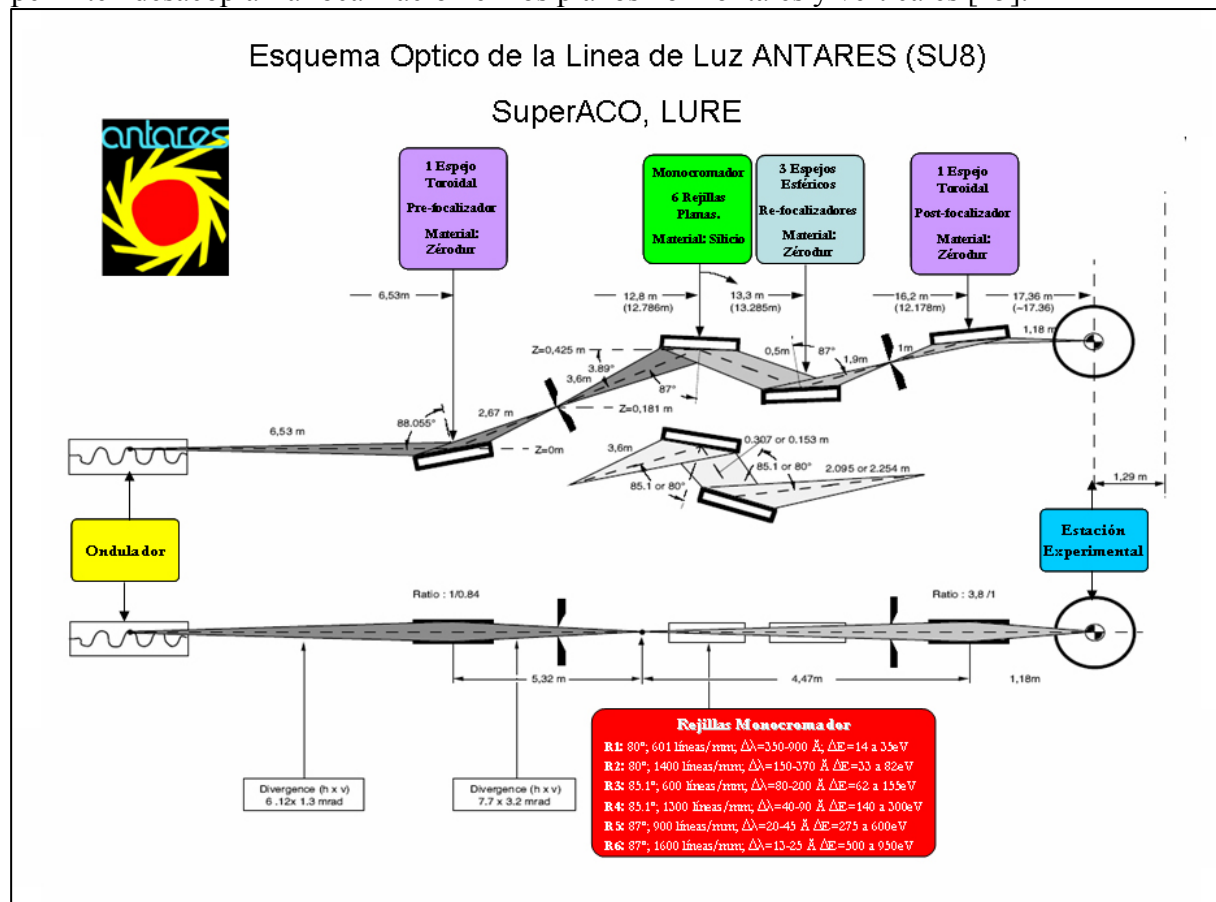


Figura 2.18. Esquema Óptico (vista transversal y superior) de la línea de luz ANTARES [26].

2.3.4. La Estación Experimental.

La estación experimental es un sistema de ultra alto vacío que se compone de las siguientes cámaras (Fig. 2.19):

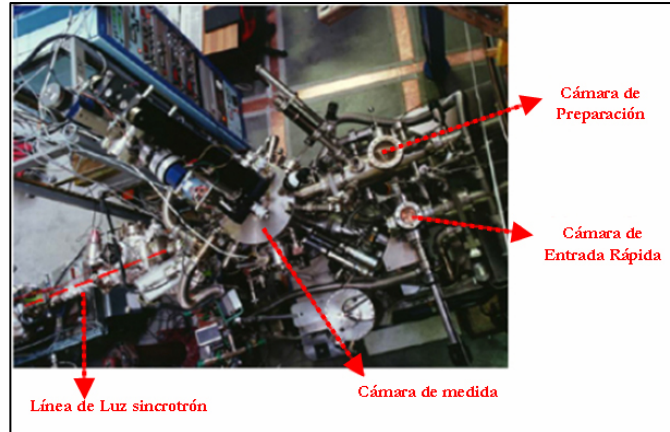


Figura 2.19. Imagen del sistema experimental de Ultra Alto Vacío.

- **Cámara de Introducción Rápida:**
Esta cámara permite la introducción de las muestras en el equipo experimental sin necesidad de tener que romper el vacío del sistema.
- **Cámara de preparación:**
Es en esta cámara en la que se va a preparar la muestra de forma adecuada para poder ser medida posteriormente. La muestra es transferida desde la cámara de introducción rápida, dejando un espacio de tiempo para que se alcance la presión de trabajo en ultra alto vacío. Una vez alcanzada dicha presión la cámara se encuentra equipada de diferentes sistemas que permiten preparar la muestra, tales como sistema de calentamiento, evaporadores, o sistemas de clivaje. La cámara de preparación y la cámara principal se encuentran aisladas entre sí por una válvula y se suelen mantener a una presión típica entre 10^{-10} y 10^{-11} mbar. La muestra una vez se encuentre en condiciones de ser medida y una vez se haya alcanzado una presión suficientemente baja, es transferida a la cámara principal mediante un sistema de barras.
- **Cámara principal (o de medida):**
Esta cámara ha sido diseñada especialmente para la realización de medidas de fotoemisión resuelta en ángulo, y se encuentra conectada directamente a la línea de luz. La cámara principal se encuentra principalmente equipada con los siguientes elementos:

- Un analizador hemiesférico de 55 mm de radio:

Dicho analizador presenta la particularidad de estar montado sobre un goniómetro de dos ejes que permite variar tanto el ángulo polar y azimutal de detección con una precisión angular de 0.5° . Esto nos va a permitir realizar medidas en dos configuraciones distintas, par e impar (como se vio en la sección 2.1.4). El analizador consta de dos placas semiesféricas entre las que se aplica una diferencia de potencial. Los electrones que llegan al analizador describen una trayectoria curva que depende de su energía cinética, pero solo aquellos electrones que describen trayectorias de radio

igual al radio medio de las palcas consiguen alcanzar la rendija de salida y ser detectados. La aceptación angular del analizador es de 1° y su resolución en energía variará desde 16 hasta 200 meV dependiendo de cual sea la energía de paso [25].

- Un Manipulador:

Para realizar medidas de fotoemisión resuelta en ángulo, la muestra se monta sobre un manipulador el cual está provisto de un sistema de enfriamiento. Dicho manipulador dispone de cinco grados de libertad. Los primeros son traslacionales y permiten mover la muestra en las direcciones x, y, z. Los dos siguientes, son angulares y permitirán rotar la muestra tanto en el ángulo azimutal, como polar. Es la variación de este ángulo polar lo que nos permitirá configurar el grado de polarización s o p de los fotones incidentes (véase figura 2.8. sección 2.1.4.). El esquema de todos los movimientos permitidos por el sistema experimental, tanto del manipulador, como del analizador está representado en la figura 2.20.

La línea SU8 se encuentra provista de dos de estos manipuladores:

- i) *Manipulador a Nitrógeno Líquido:* En el que la muestra puede ser enfriada con Nitrógeno Líquido. Este manipulador permite movimientos en los ángulos, tanto azimutal como polar de hasta 360° a cualquier temperatura, con una resolución angular de 0.5°
- ii) *Manipulador a Helio Líquido* (Fig. 2.20. b): Permite variar la temperatura de la muestra mediante un sistema de enfriamiento con Helio líquido desde Temperatura Ambiente hasta 20 K. En el régimen de baja temperatura el movimiento azimutal de la muestra se encuentra limitado a 180° . La resolución angular es de 0.5° para el ángulo polar, y de 0.1° para el ángulo azimutal

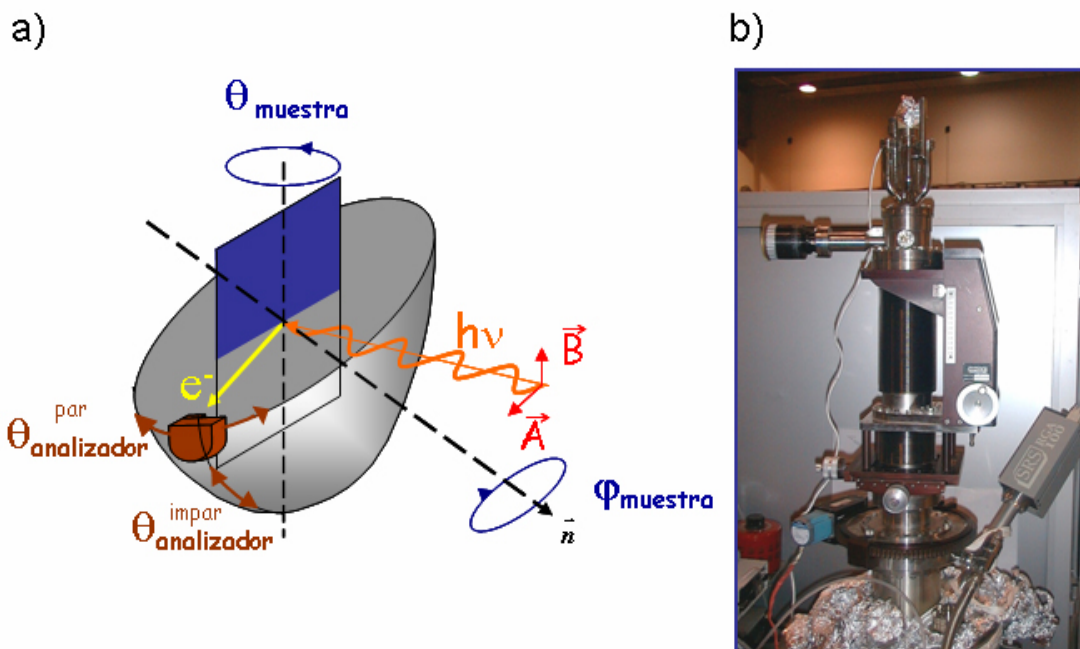


Figura 2.20. a) Esquema de los movimientos permitidos en un experimento de ARPES en el equipo experimental. b) Fotografía del Manipulador a Helio de la línea SU8.

- *Programa Informático de Adquisición de datos:*

Este programa permite el control de todo el sistema experimental, monocromador, motores de movimientos azimutales y polares de la muestra, movimiento del ángulo polar del analizador y está preparado para realizar diferentes tipos de medidas tales como, espectros de fotoemisión (PES), espectros de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES), medidas de la Superficie de Fermi, medidas de difracción de fotoelectrones (PhD), fotoemisión resonante (RPES) y finalmente medidas de absorción de rayos X cerca del borde de absorción (NEXAFS) [8].

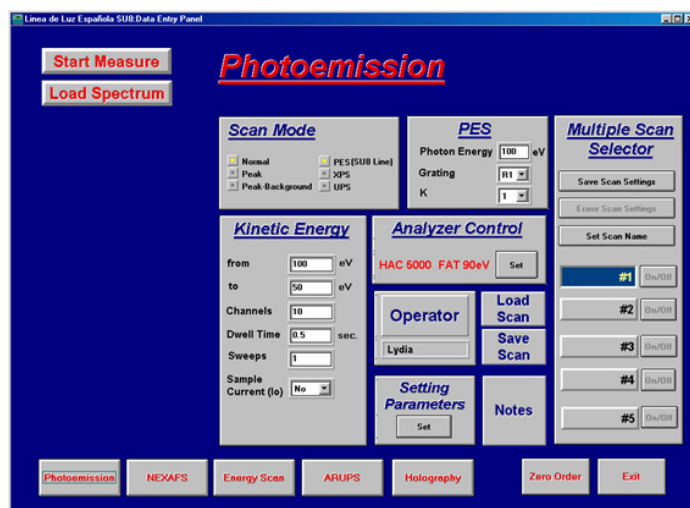


Figura 2.21. Pantalla de introducción de datos para un experimento de fotoemisión.



Figura 2.22. Menú principal del programa de adquisición de datos de la línea SU8

Una de mis primeras tareas en el grupo consistió en resolver una serie de inestabilidades que el programa de adquisición de datos de la línea presentaba, lo cual hacía muy incomodo el proceso de medida para los usuarios. Dichos inestabilidades provenían de un control con el cual se habían realizado todas las etiquetas, rótulos y botones del programa original, pero que presentaba incompatibilidades con el sistema operativo. Mi función consistió, primero en encontrar el problema, y seguidamente revisar el programa completo, pantalla a pantalla, sustituyendo los controles

problemáticos y realizando ciertas mejoras en el mismo. También se revisó y optimizó el programa para que pudiera controlar los movimientos del nuevo manipulador a Helio.

2.3.5. Medida de la dispersión de bandas con ARPES.

El proceso de medida y posterior representación de la dispersión de bandas de un cristal (en este caso una muestra de grafito) mediante fotoemisión resuelta en ángulo se encuentra descrito en la figura 2.23.

En la parte a del panel aparece representada la zona de Brillouin del grafito. Para medir la dispersión de bandas a lo largo de la dirección de alta simetría deseada basta con fijar el ángulo azimutal, φ , correspondiente a la dirección de alta simetría de la muestra previamente orientada. Con el ángulo azimutal fijado, a continuación se tratará de tomar un espectro de fotoemisión para cada ángulo polar, θ (Fig. 2.23.c), de tal forma que la dirección de alta simetría sea barrida por completo. Al conjunto de curvas medidas para cada ángulo θ , se las denomina Curvas de Distribución de Energía (CDE) y aparecen representadas en la figura 2.23.d.

Para representar el diagrama de dispersión de $E(\vec{k})$ a partir de las CDE haremos uso de la ecuación 2.3. que relaciona el ángulo polar θ , con el vector de onda paralelo, $k_{||}$. Para conseguir una representación mucho más clara moderemos representar todos los espectros que forman parte de la dispersión en una escala de colores que indica la intensidad de cada punto del diagrama de dispersión. Entonces al ordenar así todos los espectros y teniendo en cuenta la expresión 2.3 resultará una imagen bidimensional (fig. 2.23.e) que da una idea mucho más clara y rápida sobre la posición y dispersión de las bandas. Este tipo de representación resulta bastante útil en el caso de comparar resultados experimentales con cálculos teóricos.

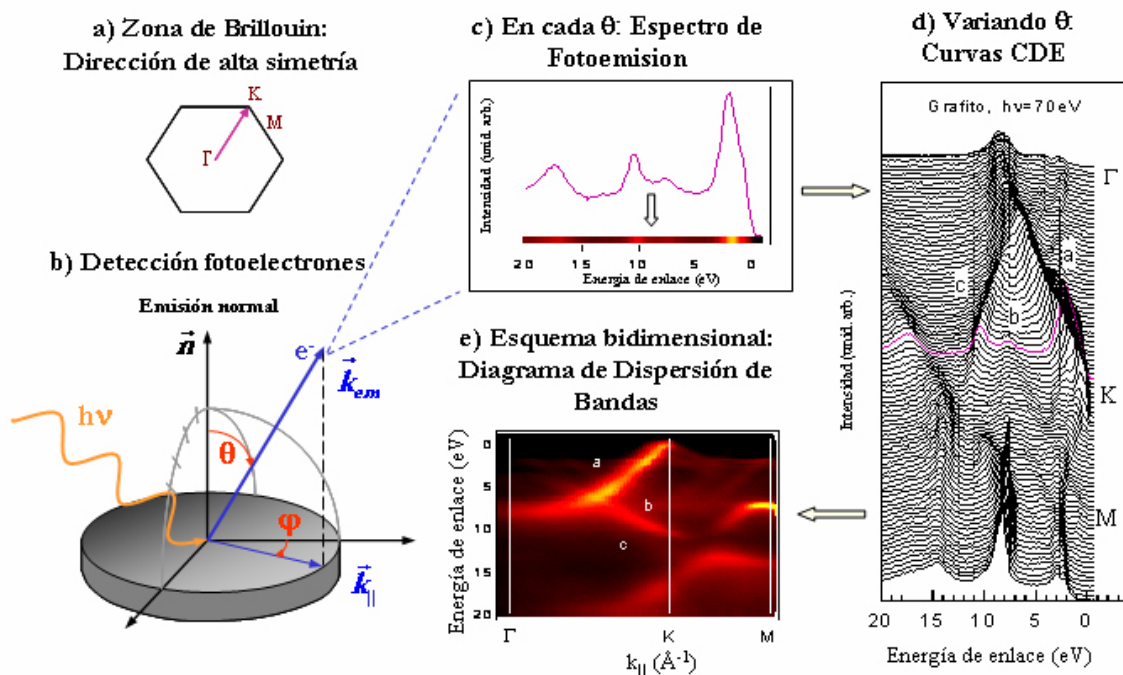


Figura 2.23. Esquema del procedimiento de medida y de representación de la dispersión de bandas (para un cristal de grafito) [27].

Detectores más modernos del tipo *SCIENTA* permiten realizar este tipo de medidas de una sola vez pudiendo llegar a barrer un rango angular de hasta 30° , llegando a alcanzar resoluciones en energía en los más potentes y en ciertas condiciones del orden de meV [28]. Igualmente comienza a ser posible las medidas de fotoemisión resuelta no solo en ángulo si no también en espín, con los llamadas *detectores de Mott*. Combinando uno de estos detectores con un analizador electrostático es posible tener resolución para el espín de los electrones, lo cual resulta de gran utilidad a la hora de utilizar la técnica de fotoemisión en materiales magnéticos. Uno de los primeros trabajos en los que se utilizó uno de estos detectores fue en la determinación de la superficie de Fermi dependiente de espín para una muestra de Ni(111) con el sistema llamado “*COPHEE*”[29]. Otro ejemplo del uso de estos detectores en fotoemisión resuelta en ángulo y en el espín es el trabajo del mismo grupo en la determinación de la estructura de espín del estado de superficie Shockley para una superficie Au(111) [30].

2.3.6. Medida de la Superficie de Fermi con ARPES.

La Superficie de Fermi (SF) de un compuesto es un mapa de la distribución de electrones con energía E_F en el espacio recíproco. Son éstos electrones, los cercanos al nivel de Fermi los que van a determinar las propiedades de transporte, propiedades electrónicas, magnéticas, o ciertas inestabilidades de los materiales, con lo cual, conocer la superficie de Fermi de cualquier compuesto resulta de extrema importancia a la hora de explicar sus propiedades de transporte. Una de las primeras técnicas empleadas en determinar la SF era aplicada a partir de la medición de CDE a lo largo de distintas direcciones azimutales (es decir, fijado un ángulo azimutal, variar el ángulo polar, como en la estructura de bandas). Tal y como se puede ver en la figura 2.23.c, el pico etiquetado como *a* cruza claramente el nivel de Fermi, así pues se trataba de encontrar el punto $(k_{||x}, k_{||y})$ en el que el pico atravesaba el nivel de Fermi a partir de los ángulos θ y φ . Y así repetir el proceso a lo largo de todas las direcciones posibles. Sin embargo este método tenía la desventaja de consumir un tiempo excesivo y por lo tanto a menudo tan solo era posible disponer de la información a lo largo de unas pocas direcciones de simetría.

Gracias a los nuevos avances en los años 90, tanto en fuentes, como en tecnología de detectores, pronto fue posible aplicar nuevos métodos más eficaces para medir superficies de Fermi. Con un sistema experimental como el descrito en la sección 2.3.4., en el que se dispone de un analizador con una aceptación angular muy pequeña y montado sobre un goniómetro resulta posible una determinación de la SF mucho más directa y más eficiente, es decir, podremos hacer un mapa de la SF. Con este sistema podemos determinar la SF, fijando la energía cinética a la energía del nivel de Fermi, y barriendo para un determinado rango de los ángulos polares y azimutales. De esta forma, representando la intensidad en una escala de colores en cada punto $(k_{||x}, k_{||y})$ determinado por cada par de ángulos obtendremos directamente un mapa bidimensional de la SF en el espacio recíproco (Fig. 2.24). Inicialmente este método fue tan solo aplicado para la medida de SF en compuestos bidimensionales. Sin embargo a la hora de medir una SF tridimensional este método presentaba dificultades debido a la incertidumbre en la componente perpendicular del vector de onda k_\perp . En realidad esta imagen bidimensional tan solo es un corte de la SF tridimensional del material. Usando una fuente de RS es posible variar la energía del fotón incidente y de esta forma tendremos distintos cortes bidimensionales a diferentes alturas en el espacio de recíproco, de tal forma que la SF tridimensional completa puede ser reconstruida.

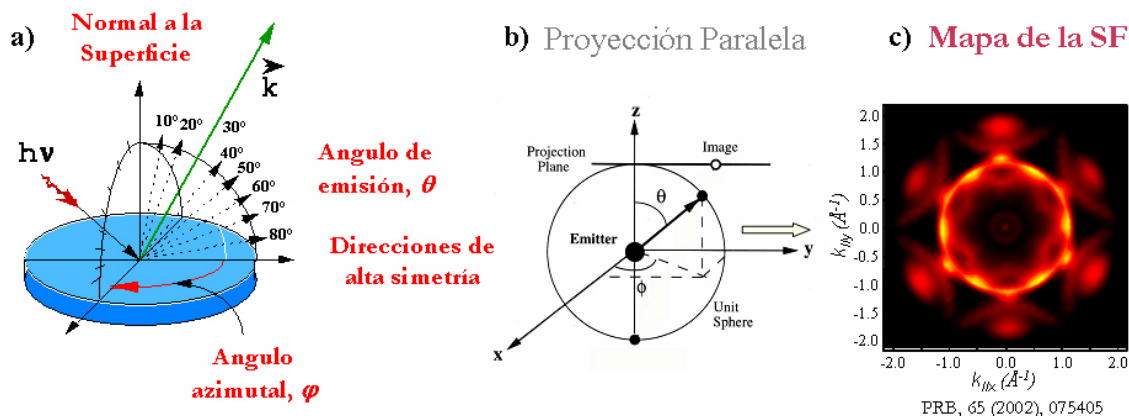


Figura 2.24. Esquema del procedimiento de medida y de representación de la Superficie de Fermi (para un muestra de Ag [31]).

Los cortes de la superficie de Fermi se representan como proyecciones de los puntos de la semiesfera de las direcciones de salida de los electrones barrida, en un plano xy . El corte de la superficie de Fermi se representa en la llamada proyección paralela. En este modo, el tamaño del paso de θ durante la medida va variando de forma que se mantenga constante la distancia entre las proyecciones paralelas de los puntos medidos, sobre una línea paralela a la superficie de la muestra (Fig. 2.24.b).

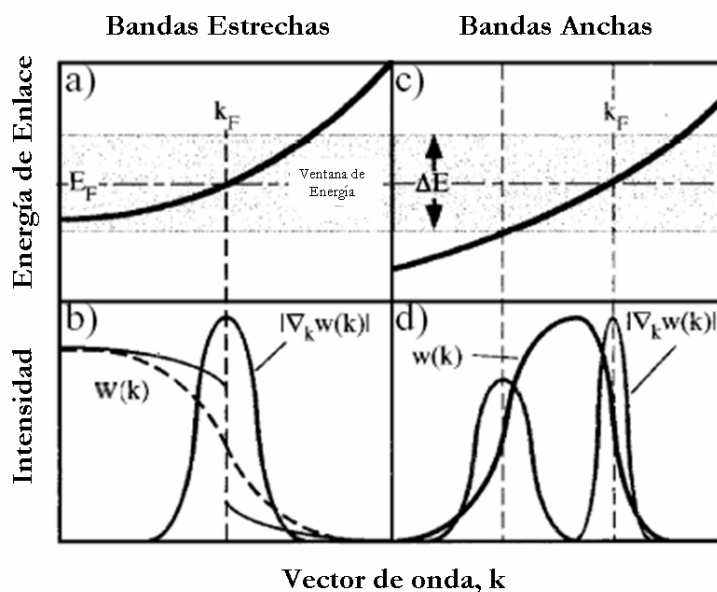


Figura 2.25. a) y b) Representación de la estructura de bandas en torno al nivel de Fermi en sistemas de banda estrecha y banda ancha. c) y d) Representación de la intensidad $w(\mathbf{k})$ y su derivada $|\nabla_{\mathbf{k}} w(\mathbf{k})|$ para esos mismos sistemas, indicando la verdadera posición del corte del nivel de Fermi.

Sin embargo existen trabajos que demuestran que en algunos sistemas tales como Cu [32] o Ag [33] la posición de máxima intensidad en estos mapas (color amarillo más intenso en la Fig. 2.24.c) no refleja la posición exacta en la cual las bandas cruzan el nivel de Fermi, es decir, el vector de onda de Fermi, k_F . En el trabajo de Straub [32] se calculaba el k_F no a través de la intensidad de fotoemisión $w(\mathbf{k})$ sino a partir de una imagen en la que se representa el gradiente de la intensidad de fotoemisión $|\nabla_{\mathbf{k}} w(\mathbf{k})|$ como se reproduce en la figura 2.25. Esto sucede principalmente en sistemas fuertemente correlacionados en los que la anchura de la banda es a veces tan estrecha que los puntos de máxima intensidad no reflejan la posición

real de los vectores de Fermi. Este método ha permitido la obtención de valores de k_F también en sistemas como AG/Si(111)-7x7 [33], cuya superficie de Fermi se representa en la Fig. 2.24.c con una resolución del orden de 0.04 Å.

Bibliografía:

1. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*. Solid State Sciences. 1995, Berlin: Springer-Verlag.
2. F. Reinert y S. Hüfner, *New Journal of Physics*, 2005. **7**: p. 97.
3. <http://nobelprize.org/physics>.
4. A. Bansil y M. Lindroos, *Phys. Rev. Lett.*, 1999. **83**: p. 5154.
5. N.P. Armitage. 2001, University of Standford. California.
6. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, y F. Laloë, *Quantum Mechanics (Vol II)*. 1977: John Wiley & Sons.
7. S. Hüfner, R. Claessen, F. Reinert, T. Straub, V.N. Strocov, y P. Steiner, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1999. **100**: p. 199-213.
8. L. Roca, *Tesis Doctoral*. 2003, Universidad Autónoma de Madrid.
9. R. Matzdorf, *Surface Science Reports*, 1998. **30**: p. 153-206.
10. T. Miller, W.E. McMahon, y T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 1996. **77**: p. 1167.
11. M. Alonso, R. Cimino, y K. Horn, *Phys. Rev. Lett.*, 1990. **64**: p. 1947.
12. M. Moreno, J.L. Sacedón, M. Alonso, M. Höricke, R. Hey, J. Avila, M.C. Asensio, K. Horn, y K.H. Ploog, *Phys. Rev. B*, 1998. **58**: p. 13767.
13. *Applications of Synchrotron Radiation*, ed. M. Grioni, C. Lamberti, and A.S. Miguel. 1999: Editions Frontieres.
14. *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials*. Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, ed. H.P. Hughes and H.I. Starnberg. 2000, Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
15. A. Gutierrez, J.A. Martín-Gago, y S. Ferrer, *Apuntes de Ciencia y Tecnología*, 2004. **nº12 Septiembre**.
16. Y. Petroff, *Les rayons X: De l'astrophysique à la nanophysique*. 1998, France: Dominos Flamarion.
17. J.-L. Laclare y A. Nadji, *Characteristics of Synchrotron Radiation Sources*
Applications of Synchrotron Radiation, ed. M. Grioni, C. Lamberti, and A.S. Miguel. 1999: Editions Frontieres.
18. J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. 1985: Wesley.
19. V. Pérez-Dieste. 2002, Universidad Autónoma de Madrid.
20. <http://www.futura-sciences.com/comprendre/d/dossier516-1.php>.
21. <http://www.synchrotron-soleil.fr>.
22. *Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies : volume I, theory, instruments and methods*, ed. J. Baruchel. 1993, Berlin: Springer-Verlag.
23. <http://srs.dl.ac.uk/XRS/diamond/SpectroMicroscopy/Image.htm>.
24. <http://www.lure.u-psud.fr>.
25. M. Izquierdo. 2003, Universidad Autónoma de Madrid.

-
26. <http://www.icmm.csic.es/antares/>. [cited.
 27. V. Pantín. En preparación, Universidad Autónoma de Madrid.
 28. <http://www.gamdata.se/scienta/>.
 29. M. Hoesch, T. Greber, V.N. Petrov, M. Muntwiler, M. Hengsberger, W. Auwärter, y J. Osterwalder, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2002. **124**: p. 263-279.
 30. M. Hoesch, M. Muntwiler, V.N. Petrov, M. Hengsberger, L. Patthey, M. Shi, M. Falub, T. Greber, y J. Osterwalder, *Phys. Rev. B*, 2004. **69**: p. 241401(R).
 31. A. Arranz, J.F. Sánchez-Royo, J. Avila, V. Pérez-Dieste, P. Dumas, y M.C. Asensio, *Phys. Rev. B*, 2002. **65**: p. 075405.
 32. T. Straub, R. Claessen, P. Steiner, S. Hüfner, V. Eyert, K. Friemelt, y E. Bucher, *Phys. Rev. B*, 1997. **55**: p. 13473.
 33. J.F. Sánchez-Royo, J. Avila, V. Pérez-Dieste, y M.C. Asensio, *Surface Science*, 2001. **482-485**: p. 752

Capítulo III

Inestabilidades electrónicas en sistemas de baja dimensionalidad.

3.1. Introducción.

Uno de los signos distintivos de los sistemas electrónicos correlacionados es su propensión a la inestabilidad de fases. Esto principalmente se debe a un balance delicado entre diferentes interacciones (electrón-electrón, electrón-fonón, espín-fonón, desorden...), las cuales pueden inducir a un comportamiento u otro cambiando tan solo algunos parámetros de control. En la figura 3.1 a modo de ejemplo se muestra un diagrama de fases típico para una sal de Bechgaard (cuasi-1D), pero igualmente característico de una manera global para numerosos compuestos correlacionados [1]. En particular estos sistemas muestran una amplia variedad de fases las cuales pueden ser alcanzadas variando, por ejemplo, la presión externa, la concentración de portadores dopando al compuesto, o cambiando la estructura mediante sustitución química. Igualmente dichos diagramas de fases resultan muy interesante desde el punto de vista tecnológico debido a la presencia de fases superconductoras, antiferromagnéticas, o a las transiciones metal-aislante de Mott. El conocimiento de estas interacciones y la forma en la que gobiernan los diferentes cambios de fases no se conoce verdaderamente y es en estos días un tema muy activo de investigación.

En este sentido, la espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo ha jugado un papel clave en los avances recientes en nuestra comprensión de estos sistemas, como se pone especialmente de manifiesto en los superconductores de alta temperatura crítica [2]. Sin embargo se encuentran diferentes obstáculos para llevar a cabo dichos trabajos, en particular la complicada estructura de muchos de estos materiales, principalmente óxidos. Por otro lado, también se espera que tanto las superficies como el volumen de estos materiales se comporten de forma diferente en materiales correlacionados, lo cual también tiende a oscurecer las características espectrales típicas. Finalmente, los efectos de largo alcance⁷, intrínsecos en sistemas correlacionados y estados electrónicos de baja dimensionalidad, provocan que incluso pequeñas concentraciones de defectos puedan a inducir a inestabilidades y cambiar el comportamiento del sistema ideal [1, 3].

⁷ En el original “long-range effects”

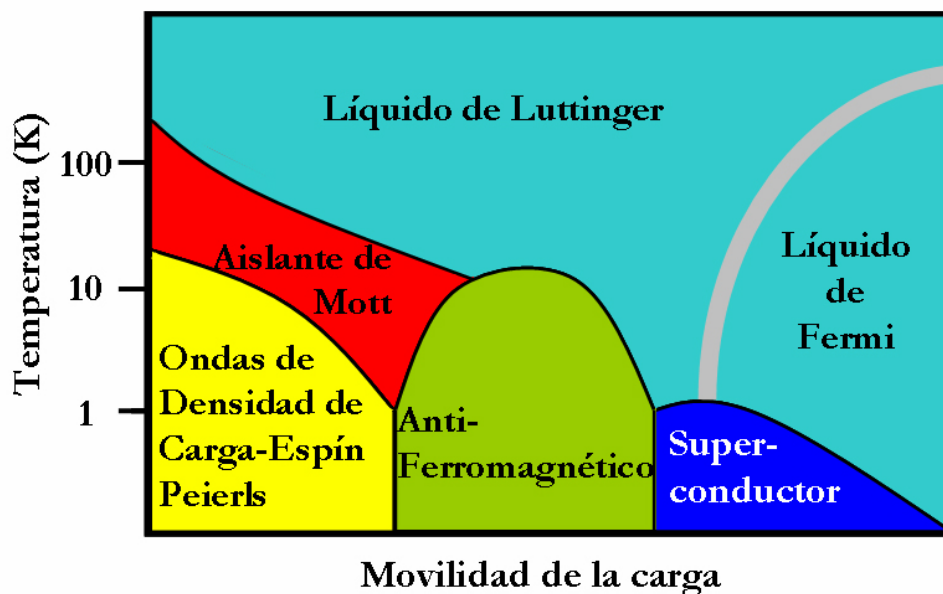


Figura 3.1. Diagrama de fases esquemático de un compuesto prototipo de baja dimensionalidad electrónica. La movilidad de la carga puede ser modificada por la presión exterior, dopaje de portadores, cambios en la composición química, etc.

En particular, los efectos de correlación están íntimamente relacionados con el grado de localización de los electrones. La emisión procedente de estados de Bloch 2D o 3D generalmente da lugar a picos de cuasi-partículas en los espectros de fotoemisión. Esta situación es diferente para estados electrónicos 0D, 1D. Para estados electrónicos estrictamente 1D se espera un comportamiento de líquido de Luttinger, para el cual se rompe por completo el concepto de cuasi-partícula [4, 5]. En este caso surgen nuevas excitaciones en los sistemas de carga y espín. Por otro lado, en muchos de estos sistemas 1D prevalece un fuerte acoplamiento electrón-fonón que tiende a ensombrecer la separación carga-espín [6]. Finalmente, muchos de estos compuestos reales 1D o cuasi-1D son inestables respecto a transiciones de Peierls, resultando su estado fundamental en ondas de densidad (de carga o de espín) según la transición se vea mediada por una interacción electrón-fonón, o electrón-electrón.

Cabe señalar que cuando nos referimos a compuestos de baja dimensionalidad, hablamos de la familia de materiales tanto orgánicos como inorgánicos, cuya estructura se encuentra formada por capas (cuasi-2D), o cadenas (cuasi-1D), a lo largo de las cuales hay fuertes enlaces iónicos o covalentes, pero que están separadas entre sí por interacciones mucho más débiles de tipo Van der Waals. Es esta anisotropía en la distribución de los enlaces químicos la que proporciona a estos materiales su carácter de baja dimensionalidad, que queda reflejado en propiedades como la conductividad eléctrica, que puede llegar a diferir en tres órdenes de magnitud según sea medida en dirección paralela o perpendicular a dichas estructuras de cadenas o capas.

En este capítulo revisaremos en primer lugar el concepto clásico de onda de densidad de carga y de transición de Peierls mediada por el acople electrón-fonón y la condición de encaje de la superficie de Fermi. A continuación revisaremos los diferentes modelos que pueden ser aplicables a sistemas de baja dimensionalidad, así como sus principales repercusiones en los espectros de fotoemisión. Finalmente se revisarán las principales familias de compuestos de baja dimensionalidad, dentro de los cuales se encuentran los bronces estudiados en esta tesis,

atendiendo principalmente a su composición y dimensionalidad, examinando su estructura, comportamientos y propiedades más relevantes.

3.2. El gas de electrones unidimensional: Transición de Peierls.

En 1955, mucho antes del descubrimiento de los materiales unidimensionales (1D), Peierls y Frölich mostraron que todo sistema metálico 1D era inestable frente a una deformación periódica de la red, conduciendo a un estado aislante [7, 8]. Esta inestabilidad, producida para un vector de onda $q=2k_F$, era ya bien conocida para sistemas 3D en los cuales producía las llamadas oscilaciones de Friedel (“*apantallamiento*” de la carga). El efecto sin embargo es netamente mucho más importante en sistemas 1D donde la función de respuesta del gas electrónico diverge. El acoplamiento de los electrones con los fonones conduce de este modo al apantallamiento de las vibraciones de la red para un vector de onda $2k_F$ (“*suavizado de los fonones*”), conocido como Anomalía de Kohn, y por debajo de una temperatura de cierta temperatura T_p a una distorsión periódica estática de la red, acompañada de una transición metal-aislante (transición de Peierls), y por lo tanto a una apertura de una banda prohibida (“*gap*”) en la densidad de estados al nivel de Fermi. Experimentalmente esta transición puede ser detectada, bien por medidas de difracción de Rayos X en las cuales por debajo de la transición aparecían puntos correspondientes a súper-estructuras correspondientes a una distorsión de la red de periodo $2k_F$, o bien, por medidas de las propiedades de transporte que indiquen la transición a un estado aislante.

3.2.1. El gas de electrones en una dimensión sin interacciones.

Consideremos el modelo simple de un gas electrónico en una dimensión en ausencia de interacciones. La distribución de los estados electrónicos vendrá dada por la función distribución de Fermi-Dirac, según la cual en el cero absoluto, todos los niveles electrónicos posibles estarán ocupados hasta el llamado nivel de Fermi, E_F . La relación de dispersión para un gas de electrones libres 1D vendrá dada por

$$\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_e \quad (3.1)$$

siendo la energía de Fermi:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \quad (3.2)$$

siendo k_F el vector de onda de Fermi que para un gas unidimensional es proporcional al número de electrones por espín y por unidad de longitud [9]. De esta forma la superficie de Fermi (SF) será muy simple, y consistirá en dos puntos situados a $+k_F$ y a $-k_F$ respectivamente. Así, las únicas excitaciones de baja energía permitidas serán las que impliquen una transferencia de momento $Q=2k_F$ o $Q=0$.

3.2.2. La función respuesta de Lindhard.

A continuación introducimos la llamada *función respuesta* con el objetivo de evaluar como un gas de electrones responde a una perturbación externa.

La respuesta de un gas de electrones a un potencial perturbador independiente del tiempo dado por:

$$\phi(\vec{r}) = \int_q \phi(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{q} \quad (3.3)$$

normalmente es tratado en el marco de la teoría de la respuesta lineal [10]. Al verse sometido a dicho potencial, la carga eléctrica reacciona produciéndose un reordenamiento de la misma, que se puede expresar en términos de la carga inducida

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = \int_q \rho^{ind}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{q} \quad (3.4)$$

La carga inducida y el potencial perturbador se relacionan a través de la expresión:

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = \chi(\vec{q}) \phi(\vec{q}) \quad (3.5)$$

donde $\chi(\vec{q})$ es la llamada *función respuesta de Lindhard* la cual viene dada por:

$$\chi(\vec{q}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} \frac{f_k - f_{k+q}}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} \quad (3.6)$$

donde d indica la dimensión del sistema y $f_k = f_k(\epsilon_k)$ es la función de Fermi. La expresión (3.6) representa la integral de todas las excitaciones posibles asociadas al momento \vec{q} , ponderadas por la diferencia en la ocupación sobre la diferencia en las energías de los estados inicial y final.

Para una superficie de Fermi esférica, el cálculo de la expresión (3.6) nos lleva a [9]:

$$\chi(\vec{q}) = -e^2 n(\epsilon_F) \left[1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right] \quad (3.7)$$

siendo $n(\epsilon_F)$ la densidad de estados al nivel de Fermi por dirección de espín y $x = q/2k_F$. $\chi(\vec{q})$ decrece según aumenta q (figura 3.1), teniendo la derivada una singularidad logarítmica para $q = 2k_F$.

En el caso de un gas de electrones 1D la situación es bastante diferente. La integral se puede evaluar para vectores de onda cercanos a $2k_F$ asumiendo una dispersión lineal en torno a la energía de Fermi, ϵ_F . La integral (3.6) puede evaluarse entonces, obteniendo una expresión para la función respuesta:

$$\chi^{1D}(\vec{q}) = -e^2 n(\epsilon_F) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \quad (3.8)$$

En contraste con el caso 3D, se observa claramente como $\chi^{1D}(\vec{q})$ diverge claramente para $\vec{q} = 2\vec{k}_F$. En la figura 3.2 se muestra la función respuesta evaluada para todos los valores de \vec{q} , en la que se ha incluido por completitud la función respuesta para dos dimensiones.

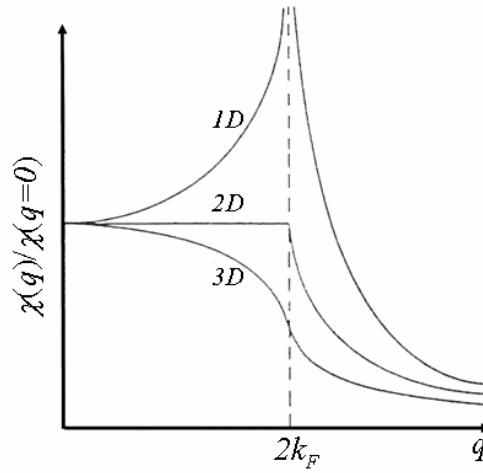


Figura 3.2. Función respuesta de Lindhard dependiente del vector de onda, q , para una, dos y tres dimensiones en el cero absoluta de temperatura.

La divergencia para $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ proviene del hecho de la restricción de las excitaciones de baja energía posibles en los sistemas 1D. Podemos ver que solo se cumple $\varepsilon_k = \varepsilon_{k+q}$ únicamente para vectores de onda $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ o $\vec{q} = 0$, pero tras evaluar la integral en el caso 1D, ecuación (3.8) la singularidad desaparece en el caso $\vec{q} = 0$. De esta forma, la respuesta a una interacción débil de vector de onda $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ va a originar una redistribución de la carga, por lo que el estado fundamental va a ser inestable frente a tal perturbación, formándose una densidad periódica de la carga o del espín de los electrones. De la figura 3.2 podemos ver igualmente como dicha respuesta a la perturbación externa se suaviza según aumentamos la dimensión del sistema.

Hay que hacer notar, que hasta ahora se ha evaluado la respuesta a una perturbación externa en el caso de $T = 0$. Evaluando la función respuesta (3.6) a temperaturas finitas para un vector de onda $2k_F$ se obtiene la expresión [9]:

$$\chi(2k_F, T) = -e^2 n(\varepsilon_F) \ln \frac{1.14\varepsilon_0}{k_B T} \quad (3.9)$$

ε_0 es un corte en la integración que usualmente es tomado como la energía de Fermi. Podemos comprobar como $\chi(2k_F)$ tiene una divergencia logarítmica según la temperatura tiende a cero. La función respuesta evaluada para diferentes valores de q y obtenida para distintos valores de $\varepsilon_0/k_B T$ se ha representado en la figura 3.3 [9]. Vemos que según aumenta la temperatura, la función respuesta tiende a suavizarse.

Esta divergencia para $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ está ligada a una topología particular de la Superficie de Fermi, como veremos en más detalle en la sección 3.2.3

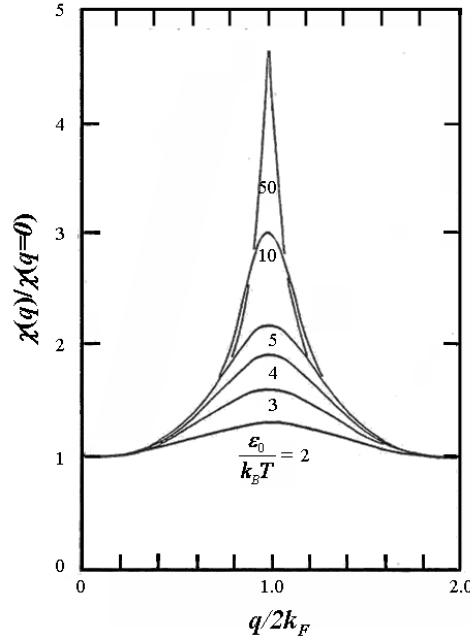


Figura 3.3. Función respuesta para un gas de electrones unidimensional a diferentes temperaturas.

3.2.3. Distorsión de la red real en sistemas 1D: Distorsión de Peierls.

En un gas de electrones 1D no interaccionantes no existe ningún potencial que pueda engendrar una inestabilidad en el gas electrónico. Sin embargo, en los sistemas reales, toda perturbación que tenga una componente de vector de onda $2k_F$ puede producir esta inestabilidad. En los cristales, esta interacción va a provenir del acoplamiento electrón-fonón. El punto de partida de una teoría que contenga el acoplamiento con los fonones es el hamiltoniano de Frölich [7, 11]:

$$H_{\text{Frölich}} = \sum_{k,s} \varepsilon_k c_{k,s}^+ c_{k,s} + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \frac{1}{L} \sum_{k,q,s} g(k,q) c_{k+q,s}^+ c_{k,s} (b_q + b_{-q}^+) \quad (3.10)$$

donde:

- ε_k es la energía de un electrón de vector de onda k ; $c_{k,s}^+$ y $c_{k,s}$ son los operadores creación y destrucción respectivamente de un electrón de vector de onda k y espín s .
- $\hbar \omega_q$ es la energía de un fonón de vector de onda q , y b_q^+ y b_q son los operadores creación y destrucción de un fonón de vector de onda q .
- $g(k,q)$ es la constante de acoplo electrón-fonón y L la longitud de la cadena.

Supongamos una cadena unidimensional de átomos, de parámetro de red a , a $T=0$, en la cual cada átomo contribuye con un electrón a la banda de conducción. En ausencia de interacciones electrón-electrón o electrón-fonón, el estado fundamental corresponde a la situación mostrada en la figura 3.4.a. Representando el esquema de bandas del sistema descrito anteriormente, obtendremos una banda semi-llena, con estados ocupados hasta el nivel de Fermi, es decir, la mitad del volumen del k -espacio tendrá estados ocupados ($k_F=2\pi/a$).

En presencia de una interacción electrón-fonón resulta más favorable energéticamente introducir una pequeña distorsión periódica de la red, como la mostrada en la figura 3.4.a, lo que producirá una duplicación del tamaño de la celda unidad en el espacio real, siendo ahora $2a$. Esto implica que la zona de Brillouin en el espacio recíproco se divide por dos. De esta forma, podemos observar que el límite de la zona de Brillouin interseca justo con el nivel de Fermi de forma que cuando la banda se hibrida y se desdobra se producirá una banda prohibida o “gap” precisamente al nivel de Fermi. Como sólo están ocupados los estados con $-k_F < k < k_F$ la parte inferior de la banda estará completamente ocupada, y la superior vacía, existiendo un gap entre ambas, correspondiendo a un estado fundamental aislante.

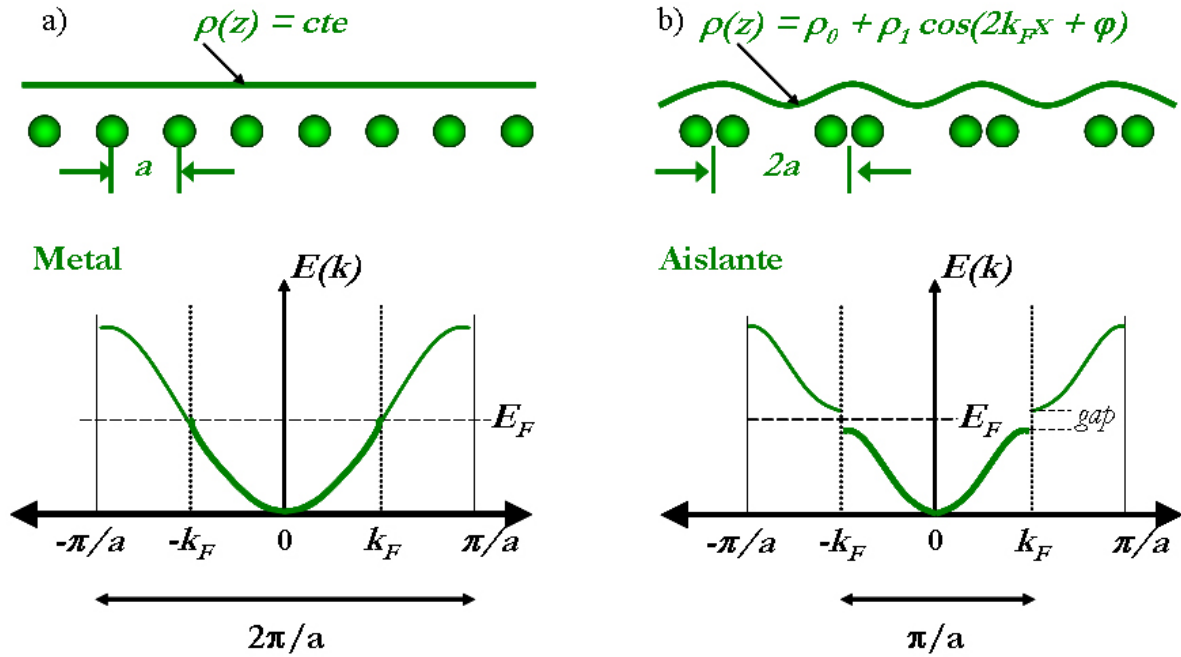


Figura 3.4. Estructura de bandas para un sistema 1D de átomos antes (izquierda) y después (derecha) de la distorsión de Peierls.

La apertura del gap conduce a una disminución de la energía electrónica. Siendo u el desplazamiento atómico de los iones de la red real, se puede demostrar que en una dimensión, la disminución de la energía electrónica es proporcional a $\Delta E_{elect} \propto u^2 \log u$ [9], suponiendo pequeñas amplitudes de la distorsión periódica de la red. Por otro lado, la distorsión periódica introducida en la red cuesta una energía $\Delta E_{elástica} \propto u^2$. Así pues, para distorsiones pequeñas, la energía total del sistema acoplado electrón-fonón es más pequeña que el metal no distorsionado. El tamaño del gap y la magnitud de la distorsión pueden conocerse encontrando la condición de máxima ganancia energética.

La modificación de la relación de dispersión conduce a que la densidad electrónica sea dependiente de la posición, de una forma similar a lo que ocurre en la teoría de metales de electrones cuasi-libres. De esta forma, la densidad electrónica va a ser una función periódica de la posición con un periodo igual al de la distorsión periódica de la red dado por:

$$\lambda = \frac{\pi}{k_F} \quad (3.11)$$

siendo la modulación de la carga descrita por la expresión (ver figura 3.4.b):

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F + \phi) \quad (3.12)$$

donde ρ_0 es la densidad electrónica en ausencia de interacción electrón-fonón. Esta modulación de la carga recibe el nombre de *Onda de Densidad de Carga*, la distorsión de la red real recibe el nombre de *distorsión de Peierls*, mientras que la transición metal-aislante que tiene lugar se denomina *Transición de Peierls*.

Para un llenado arbitrario de la banda, el periodo de la onda de densidad de carga, y por tanto el de la distorsión periódica de la red, es *incommensurada* con respecto a la red subyacente, es decir, λ es un múltiplo entero de a y λ/a es irracional, mientras que en el caso anterior la onda de densidad de carga recibe el nombre de *commensurada*.

Hasta el momento solo se ha considerado el caso a $T=0$. Teniendo en cuenta que la función respuesta diverge logarítmicamente según $T \rightarrow 0$ existirá siempre una temperatura, T_p , por debajo de la cual el balance energético va a favorecer la inestabilidad de Peierls y conducir al sistema a un estado aislante, o semiconductor. La temperatura de transición obtenida a partir de estos argumentos es la Temperatura de campo medio, T_p^{CM} (en la que no se tienen en cuenta las fluctuaciones) [11]. El gap electrónico es un parámetro de orden de la transición, siendo su dependencia con la temperatura por debajo de T_p^{CM} de la misma que la del gap superconductor en la teoría BCS de la superconductividad, siendo la transición de segundo orden. A $T=0$ el gap toma el valor:

$$\Delta(0) = 1.76 k_B T_p^{CM} \quad (3.13)$$

3.2.4. Suavizado de fonones. Anomalía de Kohn.

Como se vio previamente al analizar la función respuesta del gas electrónico, cualquier perturbación en el caso 1D que incorpore un momento $2k_F$ se va a ver eficazmente apantallada por el gas electrónico. De esta forma si un fonón de momento $2k_F$ sale del cristal, entonces será apantallado, por lo que su frecuencia se verá reducida. Este efecto es conocido como suavizado⁸ del fonón o *Anomalía de Kohn* [9]. En la figura 3.5 se ha representado la relación de dispersión de fonones en función de la dimensionalidad del sistema. En los casos en los que el apantallamiento sea muy eficiente (eficiencia que crece según disminuye la dimensionalidad y la temperatura del sistema) puede llegar a suceder que la frecuencia del fonón se reduzca a cero, “congelándose”, llegándose a producir una deformación estática de la red. El momento del fonón $2k_F$ corresponde a un periodo de la deformación de la red $2a$, como se muestra en la figura 3.4.b.

⁸ Del inglés “softening”

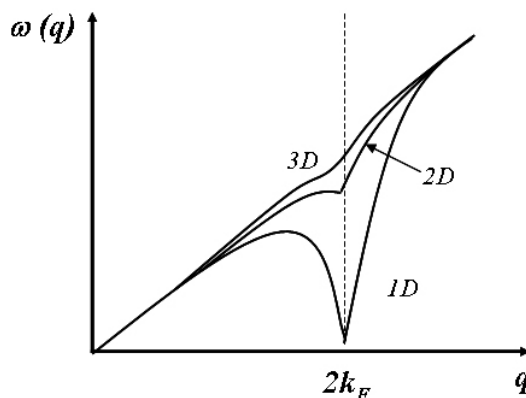


Figura 3.5. Relación de dispersión de fonones acústicos para metales de una, dos y tres dimensiones: Anomalia de Kohn y “Suavizado” del fonón.

Así pues, podemos definir la distorsión de Peierls como un fuerte apantallamiento electrónico en $k = 2k_F$ que permite el acoplamiento electrón-fonón que produce un doblamiento de la celda unidad, lo que origina la formación de un “gap” en la banda que estabiliza la nueva estructura [12].

3.2.5. Efecto de las fluctuaciones termodinámicas en la transición.

La discusión precedente está basada en una aproximación de campo medio de la transición de Peierls que no tiene en cuenta las fluctuaciones termodinámicas. Contrariamente a lo que sucede en sistemas 2D o 3D en los que las fluctuaciones tienen un papel importante en un dominio de temperatura restringido alrededor de la temperatura de transición, las fluctuaciones termodinámicas del parámetro de orden dominan largamente el comportamiento de los sistemas 1D [9].

El efecto de las fluctuaciones en un sistema estrictamente 1D es el de reducir a cero la temperatura a la cual el orden se establece, es decir, que un sistema 1D con interacciones a corto alcance, no va a desarrollar un orden a largo alcance⁹ a una temperatura finita [13]. Sin embargo los materiales reales. En su lugar, solo tienen lugar correlaciones a corto alcance a bajas temperaturas.

Sin embargo, los materiales reales no son nunca estrictamente unidimensionales. Por un lado las interacciones coulombianas entre electrones de cadenas vecinas, unido a efectos túnel de un electrón entre cadenas, conducen al acoplamiento de las fluctuaciones entre cadenas vecinas. Además, la presencia de defectos de estructura o de impurezas aportan igualmente modificaciones considerables al comportamiento esperado para un sistema 1D ideal. De esta forma, tales acoplamientos llevan de nuevo a que se desarrolle una transición a un estado de orden de largo alcance a una temperatura finita, T_p , la cual será siempre inferior a la temperatura de transición de campo medio, T_p^{CM} . Por lo tanto el efecto del acoplamiento entre cadenas influye fuertemente sobre el efecto de las fluctuaciones en sistemas 1D. Las fluctuaciones del parámetro de orden pueden extenderse sobre un amplio rango de temperatura por encima de la temperatura de transición llegando a influir en las propiedades físicas del sistema considerado. En particular pueden dar lugar a “pseudo-gaps” en la densidad de estados por encima de la transición de Peierls [14]. Asimismo, las fluctuaciones

⁹ “long range order”

asociadas a la aparición de ondas de densidad de carga se manifiestan en medidas de difracción de rayos X [15, 16] como características difusas.

3.2.6. *Encaje de la Superficie de Fermi en sistemas con distinta dimensionalidad.*

Como ya se adelantó en la sección 3.2.2. al tratar la función respuesta de Lindhard, la divergencia que tenía lugar para un valor de momento $q=2k_F$ en 1D estaba ligado con una topología particular de la Superficie de Fermi. Como vimos, a partir de la ecuación (3.6), la singularidad proviene del hecho que $E_k = E_{k+q}$ para $q=2k_F$. Así pues, la divergencia está ligada a la presencia de puntos de contacto entre la SF inicial y esa misma superficie desplazada de un vector de onda q . A esta propiedad particular de la topología de la superficie de Fermi se la conoce como “*encaje*”.

A continuación se analizarán las SF de sistemas ideales según su dimensión, estableciendo las condiciones idóneas en las que la condición de “*encaje*”. Las SF para sistemas estrictamente 1D, reales 1D, 2D y 3D se han representado en la figura 3.6.a, 3.6.b, 3.6.c, 3.6.d, respectivamente.

Para un **sistema 1D** como el representado en la figura 3.4.a la SF estará formada por dos puntos, situados respectivamente en $+k_F$ y $-k_F$ respectivamente. Extendiendo este sistema a un sistema 1D real implicaría que la SF del sistema sería la formada por dos hojas infinitas paralelas entre sí, las cuales pueden hacerse coincidir mediante una traslación de la SF mediante el vector $\vec{q} = 2\vec{k}_F$. En este caso particular se dice que el encaje es *perfecto*, siendo el vector de traslación el llamado *vector de encaje*. Que el encaje sea perfecto implica que habrá una gran cantidad posible de transiciones de los electrones situados al nivel de Fermi que supongan una transferencia de momento de $2k_F$. Esto significa que el apantallamiento de los fonones con frecuencia $2k_F$ será muy eficaz. De esta manera se produce la distorsión atómica asociada al fonón que se ha congelado y que llevará a su vez a la formación de una onda de densidad de carga.

En el caso de **sistemas 2D** la SF se encuentra formada por un cilindro infinito de radio k_F . Cuando este se traslada por medio de un vector $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ la única porción de SF que *encaja* es una línea paralela al eje del cilindro y que pasa por el punto de intersección de los dos cilindros adyacentes, como se indica en la figura 3.6.c. De esta forma, el número de transiciones de electrones posibles que impliquen una transferencia de momento $2k_F$ se va a ver fuertemente reducida con respecto al caso 1D, siendo en este caso el apantallamiento de los fonones de momento $2k_F$ mucho menos eficaz, con lo que el desarrollo de un estado de ODC será mucho menos plausible.

Un comportamiento similar se obtiene para **sistemas 3D** para los cuales la SF está compuesta por una esfera de radio k_F . En este caso al trasladar la SF mediante el vector $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ sólo habrá un punto de contacto entre las dos esferas contiguas, como aparece en la figura 3.6.d. En este caso se puede decir que no existe encaje, con lo cual es imposible que una ODC tenga lugar en compuestos 3D.

Este análisis de la dimensionalidad de la SF está de acuerdo con lo visto con respecto a la función respuesta de Lindhard.

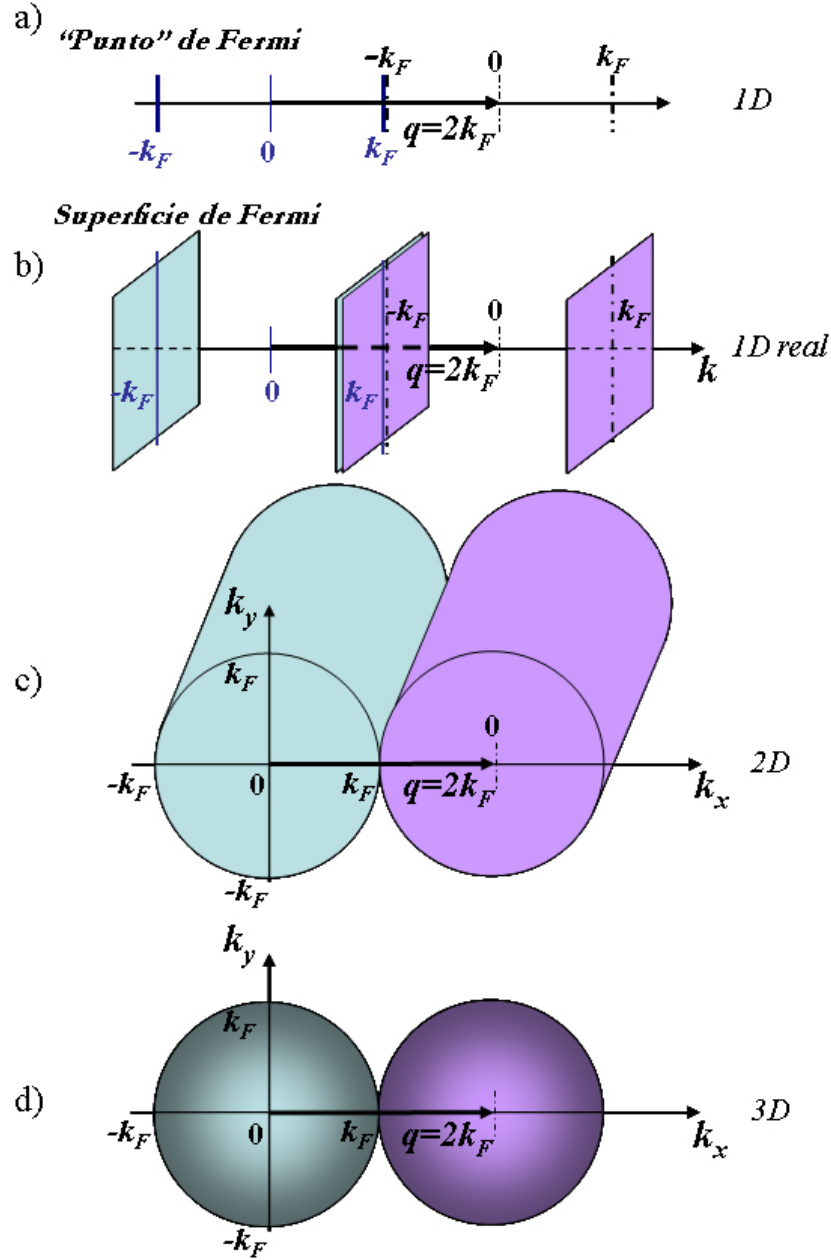


Figura 3.6: Encaje de la Superficie de Fermi. a) Para un sistema unidimensional; b) Para un sistema unidimensional real (encaje perfecto) c) Para un sistema de dos dimensiones; c) Sistema tridimensional.

Existe un último caso correspondiente que pese a su carácter 2D, su SF puede presentar en cierta medida un comportamiento 1D en ciertas regiones, es decir que presente amplias porciones paralelas que sean encajadas al ser trasladada por un vector \vec{q} como el caso que se muestra en la figura 3.7. En este caso, el apantallamiento seguirá siendo eficaz, si bien en menor medida que en una SF que presente encaje perfecto, y la deformación tendrá lugar para este vector de onda \vec{q} .

En general, el encaje presente en la SF de ciertos compuestos metálicos produce la formación de una ODC que destruye las porciones encajadas de la SF en cuestión, es decir, origina la apertura de "gaps" al nivel de Fermi. La formación de una ODC implica pues la reducción de portadores al nivel de Fermi, estando en el origen de una transición metal-

semiconductor. En el caso de que el encaje de la SF no sea completo, quedarán zonas de la SF inalteradas tras la formación de una ODC. En este caso la transición resultante será metal-metal, si bien, el numero de portadores al nivel de Fermi se verá también reducido.

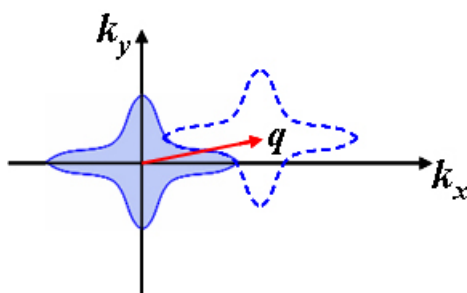


Figura 3.7: SF en forma de estrella para un sistema 2D, donde una porción de la SF es *encajada* por el vector de onda q .

Existen materiales 2D, los cuales presentan inestabilidades de ODC, aunque sin embargo las SF que presentan analizadas de forma separada tienen naturaleza 2D, y sin aparentes propiedades de encaje. Sin embargo al combinar las distintas hojas de la SF entre sí, entonces se encuentran SF que encajan entre ellas. A este modelo desarrollado por Whangbo y Canadell se le denomina de “*encaje escondido*” [17, 18], y explica las inestabilidades de ODC tanto en bronce de Molibdeno como de Tungsteno. En los capítulos IV y V se revisará este modelo aplicado a los óxidos η - Mo_4O_{11} y el bronce púrpura de potasio KM_6O_{17} . Estos materiales, si bien estructuralmente presentan una estructura de capas 2D, sin embargo en relación a su estructura electrónica puede decirse que presentan una *unidimensionalidad* escondida.

3.3. Correlaciones electrónicas.

En metales convencionales 3D simples tales como cobre, aluminio o plata los electrones no interactúan significativamente entre sí, siendo simplemente dispersados o por defectos de la red, o por las vibraciones de la misma (fonones). El gas de electrones libres se encuentra bien descrito dentro del modelo de Drude-Sommerfeld [19]. En los casos en los que encontramos, o bien bandas muy estrechas de energía, o en los que se reduzca la dimensión del sistema, la densidad electrónica se incrementa significativamente, de forma que las correlaciones electrónicas ya no pueden ser despreciadas a la hora de explicar el comportamiento de estos materiales. Dentro del primer caso, los llamados *fermiones pesados* constituyen uno de los ejemplos más significativos de materiales fuertemente correlacionados electrónicamente, es decir, compuestos intermetálicos con electrones f , los cuales usualmente provienen de U o Ce. En sistemas débilmente interaccionantes se pasa del concepto de los electrones libres, al de “cuasi-partícula”. Sin embargo este concepto no se puede seguir manteniendo en sistemas altamente correlacionados o de baja dimensionalidad. En este sentido, si el concepto de “cuasi-partícula” es aplicable a un material dado, la técnica de fotoemisión resuelta en ángulo resulta la herramienta ideal.

Desde el punto de vista del caso que nos ocupa, un tratamiento teórico que permitiera tratar conjuntamente las correlaciones electrónicas junto con los efectos fonónicos sería de especial interés para comprender y evaluar las diferentes interacciones, electrón-fonón, o electrón-electrón, que por ejemplo dan lugar a estados fundamentales de ODC o de ondas de

densidad de espín respectivamente. Sin embargo la complejidad matemática enorme que ello conlleva ha llevado a tratar ambos problemas de forma independiente.

A continuación se presentará una breve introducción de los diferentes modelos según se introducen las interacciones electrónicas, y como estas interacciones electrónicas se ven afectadas por la dimensión del sistema, y pueden verse reflejadas en experimentos de ARPES.

3.3.1 Sistemas no interaccionantes. Gas de Fermi

En un sistema de N fermiones libres (gas de Fermi) el hamiltoniano que describe el sistema viene dado por el primer término de la ecuación (3.10), el cual describe la creación o destrucción de electrones de energía ε_k y momento k relacionadas mediante la relación de dispersión (3.1).

La función de distribución en energía viene dada por la función de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (3.14)$$

donde μ es el potencial químico determinado por el número de partículas en el sistema (\sim nivel de Fermi). Solamente la ocupación de los estados en un rango de energía $k_B T$ alrededor de la SF se verá afectada por un cambio en la temperatura. La densidad de ocupación de los estados electrónicos según su vector de onda vendrá dada a $T = 0$ por una función escalón como se indica en la figura 3.8.

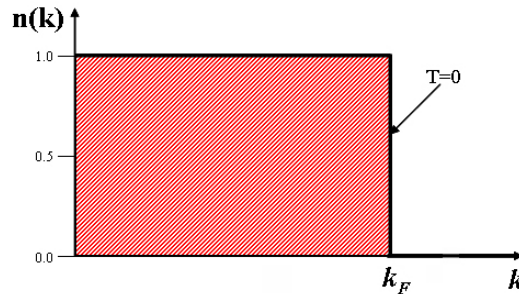


Figura 3.8: Distribución de momentos para un gas de electrones libres a $T=0$ en el estado fundamental.

En el caso de un sistema ideal de electrones libres, la función espectral correspondería a una delta de Dirac como se indicaba en la ecuación 2.10.

3.3.2 Sistemas interaccionantes: Líquido de Fermi

Supongamos ahora el caso en el que los electrones interaccionan entre sí. El hamiltoniano que describe tal sistema viene dado por:

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l,m,n} V_{klmn} c_k^\dagger c_l^\dagger c_m c_n \quad (3.15)$$

donde

$$V_{klmn} = \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \phi_k^*(\vec{r}) \phi_l^*(\vec{r}') V(|\vec{r} - \vec{r}'|) \phi_m(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}') \quad (3.16)$$

es el elemento de matriz para un proceso en el que dos partículas en los estados ϕ_m y ϕ_n interactúan y son dispersadas a los estados ϕ_k y ϕ_l respectivamente, mientras que V es la interacción colombiana.

En 1957 Lev Landau se dio cuenta de que los fermiones interaccionantes podían tratarse de la misma forma que partículas libres con la ayuda de la renormalización. Suponemos inicialmente un gas de Fermi de electrones libres ($V=0$) en el que conectamos las interacciones de forma infinitamente lenta (adiabáticamente, estando el sistema en equilibrio a cada instante) de tal forma que cada estado del gas se transforma en un estado del sistema con interacciones. Si el sistema puede ser engendrado de esta forma, existirá una correspondencia de una a una entre las partículas del gas de Fermi y las *cuasi-partículas* del llamado **Líquido de Fermi** (LF). Se puede pensar en estas cuasi-partículas, como las partículas cargadas libres iniciales rodeadas por una redistribución de la carga distorsionada originada por las interacciones con las partículas vecinas. Esta cuasi-partícula posee los mismos números cuánticos que las partículas libres, con lo cual quedan identificadas por el mismo momento k y obedecen igualmente a la estadística de Fermi-Dirac. Las interacciones electrón-electrón conducen a la renormalización de los parámetros cinéticos, como la masa efectiva, y el tiempo de vida finito de las excitaciones de las partículas.

La función espectral para un sistema de electrones interaccionantes descrito por el modelo del Líquido de Fermi se trató en el capítulo de fotoemisión al introducir la función espectral. $A(\vec{k}, \omega)$ viene dada por la ecuación (2.12) y su comportamiento cualitativo aparecía representado en la figura 2.5. En este caso se vio que los efectos de renormalización venían dados por el operador complejo *autoenergía* $\Sigma(k, \omega)$. De esta forma se pasa para la función espectral de venir dada por una función delta de Dirac para el sistema de electrones libres, a un pico correspondiente a la cuasi-partícula, de forma *cuasi-lorentziana*, desplazado en energía con respecto a la delta, dado por la parte real del operador, y de una anchura finita debido al tiempo de vida finito de las excitaciones que viene dado por el cuadrado de la parte imaginaria de Σ . La variación de la función espectral con el momento y en la energía viene representada en la figura

El estado de la función de distribución de momentos de las partículas libres en el cual a temperatura cero consistía en una función escalón, donde todos los estados con vector de onda menor que k_F estaban ocupados y por encima vacíos, ya no se mantiene más en un modelo de cuasi-partículas de LF. Como vimos, cada cuasi-partícula puede considerarse formada de una partícula y de una “nube” constituida por las partículas circundantes. Esto va a conducir a un salto de amplitud reducida

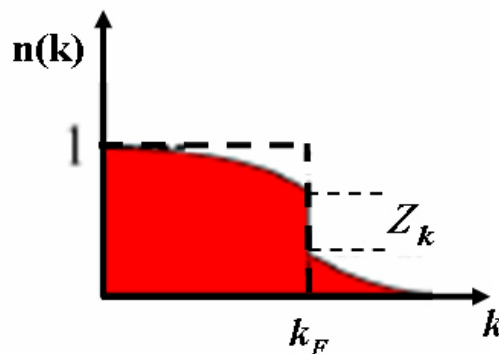


Figura 3.9: Distribución de momentos para un Líquido de Fermi a $T=0$ en el estado fundamental.

- **Experimentos de fotoemisión resuelta en ángulo en el compuesto TiTe_2 : Referencia como Líquido de Fermi**

El material laminar 2D TiTe_2 ha sido ampliamente estudiado tanto de forma experimental, como teórica, ajustándose de forma excelente al comportamiento esperado de un modelo de líquido de Fermi [4, 20]. Principalmente este material exhibe una situación tan favorable debido a que presenta una sola banda metálica, correspondiente con claro carácter bidimensional, aparte de que sus propiedades de transporte indican un comportamiento metálico hasta la más baja temperatura medida

En la figura 3.10 se han representado las Curvas de Distribución de Energía (CDE) a lo largo de la dirección de alta simetría Γ -M de este material, revelando una característica estrecha dispersiva la cual proviene de la banda d_{z^2} del Ti, y un claro cruce de la superficie de Fermi para un ángulo de emisión de $\sim 15^\circ$ [4, 21] que resulta de acuerdo a cálculos previos de combinación lineal de orbitales atómicos. Los espectros de fotoemisión del TiTe_2 son notables entre otros compuestos 2D por el gran contraste entre los picos estrechos e intensos de la cuasi-partícula y el fondo muy débil que presentan.

La línea continua corresponde a un ajuste teórico que sigue un modelo de LF. La forma espectral, donde el operador autoenergía sigue una dependencia $\text{Re}\Sigma \sim \omega$ e $\text{Im}\Sigma \sim \omega^2$ de acuerdo a la ecuación (2.13) ajusta particularmente bien los espectros experimentales en torno al cruce con la SF, pero se degrada según nos alejamos de él, lo cual sin embargo es esperable ya que el este comportamiento asintótico del operador autoenergía solo suele ser válido en un rango pequeño de energías.

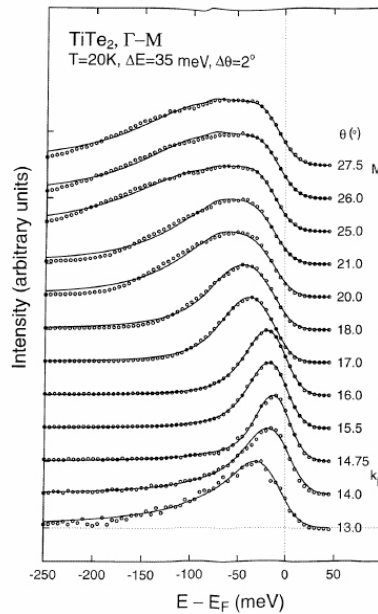


Figura 3.10: Espectros de fotoemisión resuelta en ángulo en el compuesto cuasi-2D TiTe_2 alrededor de k_F . Las líneas sólidas corresponden a ajustes para la forma de los espectros modelados de acuerdo a un modelo de líquido de Fermi.

También resulta interesante el estudio del comportamiento de los espectros en función de la temperatura. La figura 3.11.a muestra espectros de fotoemisión medidos para el k_F a lo

largo de la dirección ΓM del TiTe_2 [22]. Como se esperaba, el pico de la cuasi-partícula se hace más agudo a medida que la temperatura desciende. El pico aparece para una cierta energía finita, en lugar de aparecer al nivel de Fermi debido a un efecto combinado de la función de distribución de Fermi-Dirac y de la resolución espectral. A medida que la temperatura aumenta, la intensidad del pico disminuye y aumenta su anchura debido a la creciente dispersión electrón-fonón. En la figura 3.11.c se ha representado la media anchura a media altura del pico lorentziano dispersivo, el cual decrece prácticamente de forma lineal desde temperatura ambiente hasta los 70 K donde alcanza un valor de saturación de 17 meV. Esta dependencia queda bien reproducida por la autoenergía correspondiente a una interacción débil electrón-fonón más un valor constante de 17 meV. La evolución con la temperatura de la función espectral queda más claramente ilustrada en la figura 3.11.b, en la que se ha simetrizado cada espectro en torno al nivel de Fermi.

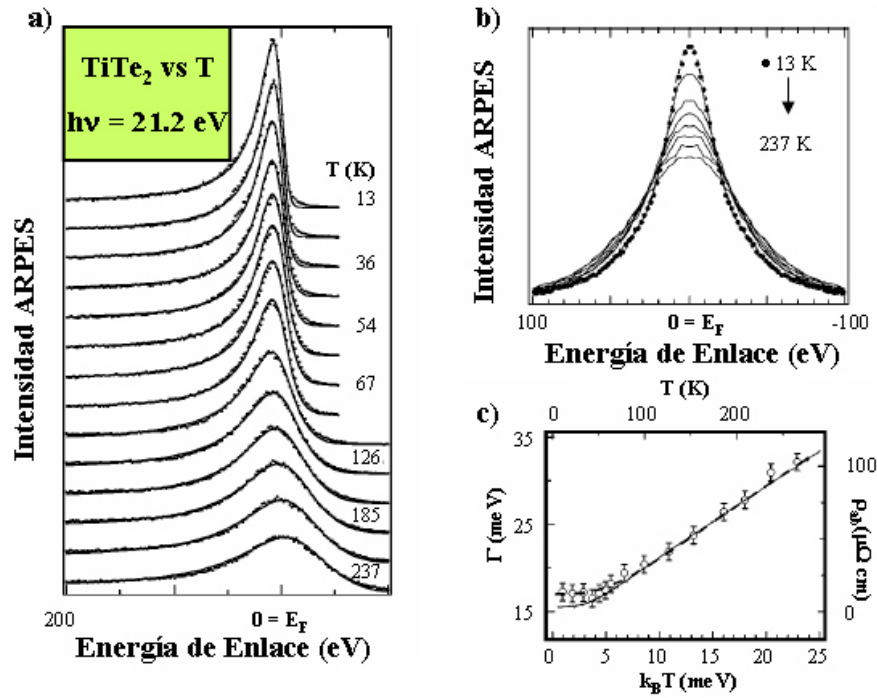


Figura 3.11 Comportamiento con T de los espectros de fotoemisión para el TiTe_2 para al k_F (a). La figura (b) se obtiene simetrizando los espectros en a) por debajo del nivel de Fermi [52].

3.3.3 Sistemas correlacionados en 1D: Líquido de Luttinger.

El modelo de LF usualmente aplicado en materiales 3D, o algunos 2D como el mencionado en el caso anterior deja de ser válido en una dimensión.. Es bien conocido que para un sistema de electrones interaccionantes 1D el concepto de cuasi-partícula y de líquido de Fermi se “rompe”. Las peculiaridades de los sistemas 1D están fuertemente relacionadas con las inestabilidades provocadas por interacciones electrón-fonón, o electrón-electrón. Mientras que las interacciones electrón-fonón conducen a inestabilidades de Peierls, interacciones electrón-electrón pueden causar un comportamiento de *Líquido de Luttinger*, localización Mott-Hubbard de electrones, o el desarrollo de ondas de densidad de espín.

El modelo apropiado para describir un sistema 1D metálico es el de **Líquido de Luttinger** (LL). *Un Líquido de Luttinger describe el comportamiento de un material metálico unidimensional y paramagnético sin excitaciones de cuasi-partículas de Landau* [5]. Las condiciones de “paramagnético” y “metálico” requieren que las excitaciones de carga o de espín no presenten “gaps”, o más precisamente cuya dispersión cumple $\omega_p \approx v_v |q|$ ($v = v_c, v_s$ para carga y espín). En realidad el modelo de Luttinger es un caso particular de un modelo mucho más general de electrones interaccionantes en una dimensión, Tomonaga (1950), en el cual solo se consideran las interacciones que tienen una pequeña transferencia de momento¹⁰.

Una de las peculiaridades de los líquidos de Luttinger es que las excitaciones elementales no son cuasi-partículas de carga e y espín $\frac{1}{2}$ como un líquido de Fermi ordinario, sino más bien son fluctuaciones de densidades de carga y de espín con carácter bosónico. Dichos modos colectivos desacoplados de las excitaciones de carga y espín reciben el nombre de *espinones* y *holones*.

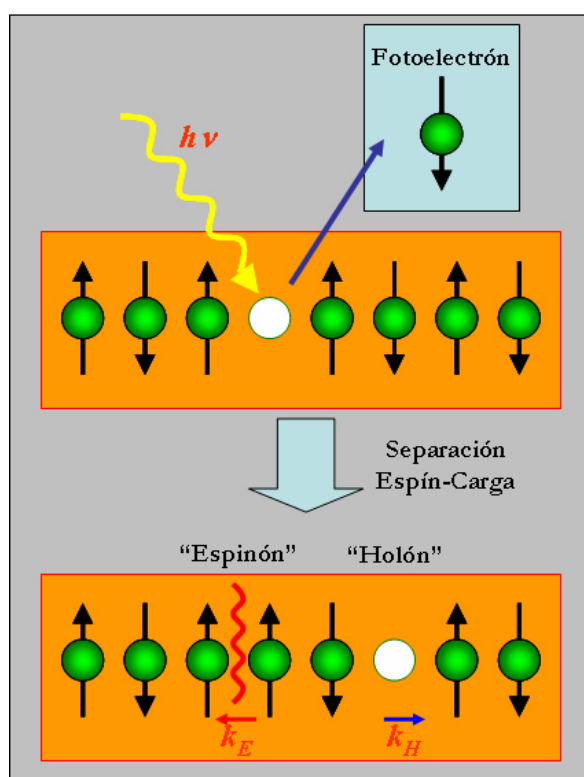


Figura 3.12: Separación Espín-Carga para un aislante antiferromagnético 1D semi-lleno (adaptada de ref [23]).

Podemos aplicar un modelo sencillo para comprender como esta separación de espín-carga tiene lugar [23]. En la figura 3.12 se representa esquematizado el proceso que tendría lugar en un experimento de fotoemisión (o cualquier proceso capaz de excitar electrones) sobre una cadena 1D antiferromagnética con una banda semillena (1 electrón por átomo). Dicho modelo correspondería al descrito por un hamiltoniano de Hubbard en el que la interacción colombiana es bastante grande, y en el que el orden a corta distancia es antiferromagnético.

¹⁰ Resulta frecuente encontrarse en la literatura como modelo de Tomonaga-Luttinger

En este modelo simple el electrón excitado sale fuera de la cadena y de esta forma se genera un hueco (“*holón*”) en ésta. El salto (“*hopping*”) del hueco a los electrones vecinos, o el salto de éstos hacia el hueco conduce a un desorden magnético en la cadena (“*espinón*”). Mientras que el hueco se encuentra rodeado de un espín “*up*” y “*down*”, más adelante se encuentran dos espines “*up*” adyacentes. Sin embargo a partir de este momento posibles saltos sucesivos no producen más desorden en dicha cadena. De esta forma el fotohueco se desdobra en dos “defectos” separados en la cadena, los cuales se pueden observar como dos partículas separadas, las cuales van a propagarse con velocidades diferentes. Así pues las excitaciones de carga y de espín están ahora desacopladas y pueden moverse independientemente.

Las propiedades fundamentales que describen un líquido de Fermi son [4, 11]:

- La imagen usual de cuasi-partícula no resulta válida ($Z=0$).
- Las excitaciones elementales no son cuasi-partículas fermiónicas sino más bien modos colectivos bosónicos.
- Existe una separación carga-espín.
- Todas las funciones de correlación decrecen como leyes de potencias no universales.
- La función distribución de momentos a temperatura cero no muestra ninguna discontinuidad en k_F . En su lugar se obtiene un comportamiento siguiendo una ley de potencias, que alrededor de k_F viene dado por:

$$n_k = \frac{1}{2} \left(1 + \left| \frac{k - k_F}{k_c} \right|^\alpha \text{sign}(k_F - k) \right) \quad (3.17)$$

donde la dimensión ‘anómala’ α depende de la fuerza de la interacción. En el límite de $\alpha=0$ la discontinuidad vuelve a recuperarse. En la figura 3.13 se representa la distribución de momentos para diferentes valores del exponente α . Por otro lado, k_c determina la escala en la cual la ley de potencias se mantiene.

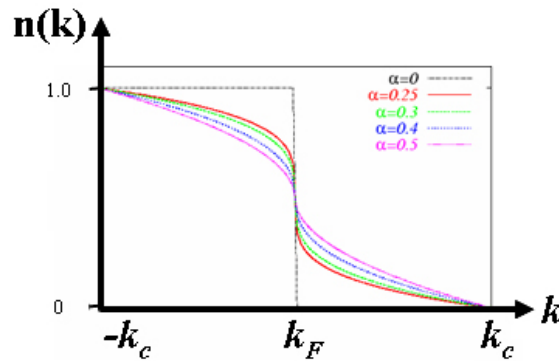


Figura 3.13: Diferentes distribuciones de momentos caracterizados por diferentes anomalías espectrales α comparados con el caso de un LF no interaccionante a $T=0$ ($\alpha=0$).

• Función Espectral y exponente α :

En el modelo en el que el espín de los electrones es tomado en consideración, el hamiltoniano que describe el sistema puede ser diagonalizado con la ayuda de operadores bosónicos de carga y espín. Estas excitaciones colectivas representan pues las excitaciones fundamentales del sistema, las cuales tienen velocidades de Fermi de propagación diferentes y

renormalizadas v_ρ y v_s respectivamente. Estas dos cantidades, junto con una tercera, K_ρ , la cual caracteriza el decrecimiento a largas distancias de las funciones de correlación determinan por completo las propiedades físicas a baja energía del modelo de Luttinger [5, 11]. El exponente α introducido previamente toma el valor:

$$\alpha = \frac{1}{4} \left(K_\rho + \frac{1}{K_\rho} - 2 \right) \geq 0 \quad (3.18)$$

Las expresiones exactas para la función espectral están calculadas y pueden encontrarse en la literatura [24, 25]. El comportamiento asintótico de la función espectral en torno a las singularidades viene dado por:

$$\begin{cases} |\omega|^{\alpha-1}, (q=0) \\ \Theta(\omega - v_s q) (\omega - v_s q)^{\alpha-1/2}, (\omega \approx -v_s q) \\ |\omega - v_\rho q|^{(\alpha-1)/2}, (\omega \approx -v_\rho q) \\ \Theta(-\omega - v_\rho q) (-\omega - v_\rho q)^{\alpha/2}, (\omega \approx v_\rho q) \end{cases} \quad (3.19)$$

En la figura 3.14 está representada la función espectral $\rho(q, \omega)^{11}$ para $q < 0$, es decir $k < k_F$, siguiendo la dependencia marcada en la ecuación (3.19).

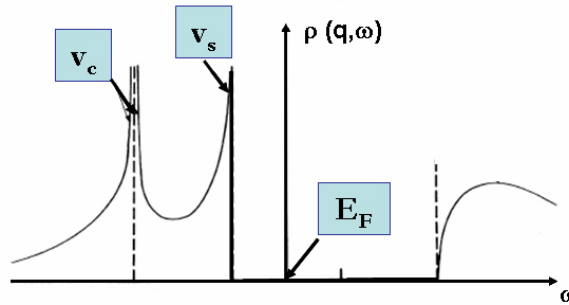


Figura 3.14: Función espectral para el modelo de Líquido de Luttinger. Se aprecian las dos características de separación de carga y espín y gap al nivel de Fermi excepto para $q=k_F$ [11, 24]

De izquierda a derecha, las tres estructuras que aparecen representan las excitaciones de carga “*holones*” y las de espín “*espinones*” en el caso general en que sus velocidades de grupo v_ρ y v_s son diferentes. Existe una tercera estructura para $\omega > 0$, zona que con estados desocupados. Es relevante que el peso de estas funciones al nivel de Fermi sea nulo salvo para $q=k_F$

En la figura 3.15 aparecen representadas las funciones espectrales de un líquido de Luttinger para $\alpha=0.125$ y 1.5 respectivamente. Se observa que la apariencia de la función espectral depende muy fuertemente del valor del exponente α y por tanto de la fuerza de la interacción. Una diferencia importante entre los límites para exponentes α pequeños o grandes concierne al cruce de la superficie de Fermi de las señales. En el caso de α pequeños el cruce la superficie de Fermi debe ser claramente visible, ya que $\rho(0, \omega)$ diverge cuando $\omega \rightarrow 0$. Sin embargo para exponentes $\alpha > 1$, aunque el cruce con la superficie de Fermi en forma

¹¹ $\rho(q, \omega)$ denota la función espectral, a la que anteriormente también nos hemos referido como $A(k, \omega)$

estricta sigue existiendo, puede ser difícil observarlo debido a que gran parte del peso de la función espectral se encuentra en sus extremos para frecuencias finitas.

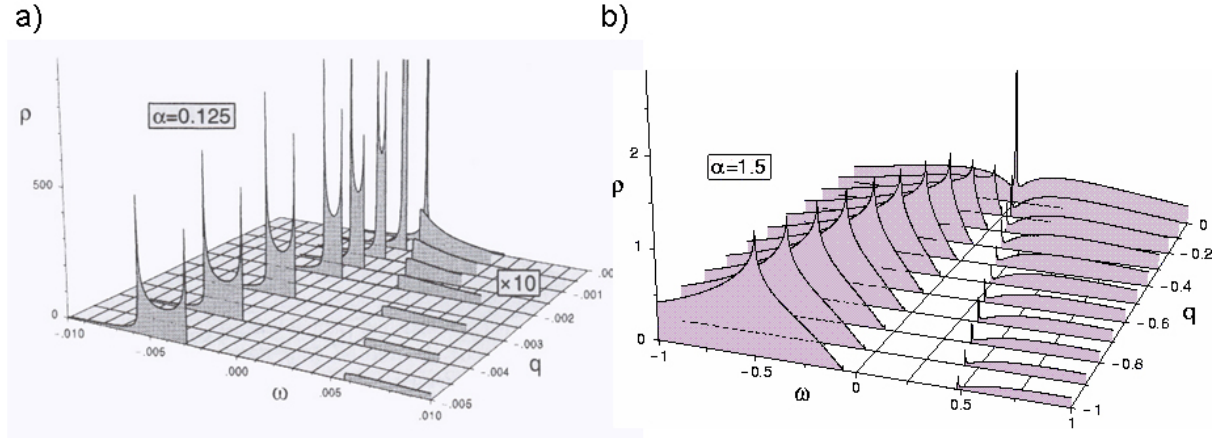


Figura 3.15: Función espectral para el modelo de Líquido de Luttinger con $\alpha=0.125$ y $\alpha=1.5$ [4]

La integración de la función espectral para los estados ocupados ($\omega < 0$) nos lleva a recuperar la expresión (3.17) como una ley de potencias en lugar de mostrar un salto finito al nivel de Fermi, ya que tan solo hay contribución al nivel de Fermi para $q=k_F$. Así pues la función espectral resulta estar totalmente modificada por las correlaciones electrónicas en 1D puesto que no presenta la discontinuidad a E_F típica de los líquidos de Fermi, de nuevo manifestando la ausencia de cuasi-partículas.

La función espectral integrada esta vez para los momentos se comporta para ω próxima a E_F como:

$$N(\omega) \propto \omega^\alpha \quad (3.20)$$

recuperando de esta forma la densidad de estados. La parte para $\omega < 0$ es la parte que se puede medir con un experimento de fotoemisión integrada en ángulo.

Se han encontrado numerosas evidencias de compuestos que pueden presentar características típicas de Líquidos de Luttinger, particularmente en los compuestos orgánicos TTF-TCNQ, (TMTSF)₂X (“sales de Bechgaard, con X=PF₆, ClO₄...”) [4], o compuestos inorgánicos como el cuasi-1D SrCuO₂ [23], o el bronce púrpura de Li, Li_{0.9}Mo₆O₁₇ [20, 26].

En la figura 3.16 se han representado diferentes espectros experimentales de fotoemisión sumados en ángulo¹² según los trabajos de Gweon *et al.* [26], para los cuales se ha calculado el exponente α en torno a la caída alrededor del nivel de Fermi para diferentes compuestos inorgánicos de baja dimensionalidad. En la figura 3.16.a aparecen los cálculos teóricos para estos espectros en los que el coeficiente α varía de 0 a 1, siguiendo la teoría descrita por Orgad *et al.* [27]. Después aparecen los espectros para diferentes bronce, o superconductores, referenciando al TiTe₂, el cual presenta un claro borde de Fermi ($\alpha=0$). Resulta interesante observar como para los materiales cuasi-1D, como el Li_{0.9}Mo₆O₁₇ o el bronce azul K_{0.3}MoO₃, presentan valores más altos de α (0.9 y 0.7 respectivamente), mientras

¹² El resultado de sumar los espectros (las curvas de distribución en energía) a lo largo de una dirección de alta simetría, básicamente es el mismo que el de un espectro de fotoemisión integrado en ángulo o con poca resolución angular.

que para el bronce púrpura de Na, $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$, material digamos de dimensionalidad intermedia (como se verá exhaustivamente en capítulos próximos) por su característica 1D “escondida”, y que puede considerarse a medio camino entre 1D y 2D el exponente α es de 0.3, si bien es clara la ausencia del borde típico de Fermi. Para el BISCO (2D) sin embargo es extraña la ausencia del borde de Fermi a pesar de la clara forma como no líquido de Fermi de sus espectros, aunque otros efectos deben tenerse en cuenta en este caso.

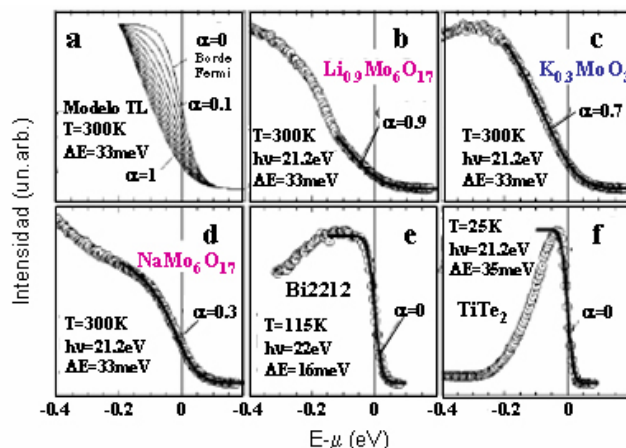


Figura 3.16: Espectros teóricos y experimentales de fotoemisión integrada en ángulo para diferentes compuestos de baja dimensionalidad [26].

En el capítulo V se introduce de forma más detallada los trabajos de Gweon *et al.* en los cuales se encuentran diferentes signos de *fraccionalización* de la carga observables a partir de experimentos de fotoemisión en algunos compuestos inorgánicos de baja dimensionalidad (bronces de Molibdeno, cupratos superconductores etc.).

Por ahora mostraremos tan solo un ejemplo claro de cómo la separación carga-espín puede observarse por ARPES, para el bronce púrpura de Li, considerado en cierta forma por estos autores como paradigma de LL. Algunos de estos signos serán analizados para el óxido $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ o el bronce $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$, en sus capítulos respectivos.

De acuerdo al análisis de la función espectral introducida con anterioridad se encuentra, que dependiendo de la magnitud del exponente α , las excitaciones de baja energía de espín aparecerán en un espectro o bien como un pico, siendo $\alpha < 0.5$, o como un borde $\alpha > 0.5$ [24, 26]. En la figura 3.17 se representan datos de fotoemisión resuelta en ángulo de alta resolución para el bronce púrpura de Li (a) a lo largo de la dirección ΓY , junto con simulaciones para un modelo de Luttinger tomando $\alpha=0.9$ como exponente y una relación para las velocidades de grupo de carga y espín $v_p/v_s = 2$.

El bronce púrpura de Li resulta un candidato ideal para probar una descripción simple del modelo de LL, principalmente debido a su superficie de Fermi idealmente 1D, la dispersión lineal de la banda hasta por debajo de 300 meV de E_F , y una temperatura muy baja de transición (24K). En particular en la figura 3.17 [26, 28, 29] se obtiene un excelente acuerdo entre las simulaciones teóricas y los espectros experimentales. La separación carga-espín se observa al presentar los espectros dos características de fotoemisión. En primer lugar un borde correspondiente a las excitaciones de espín, y un pico dispersivo correspondiente a las excitaciones colectivas de carga.

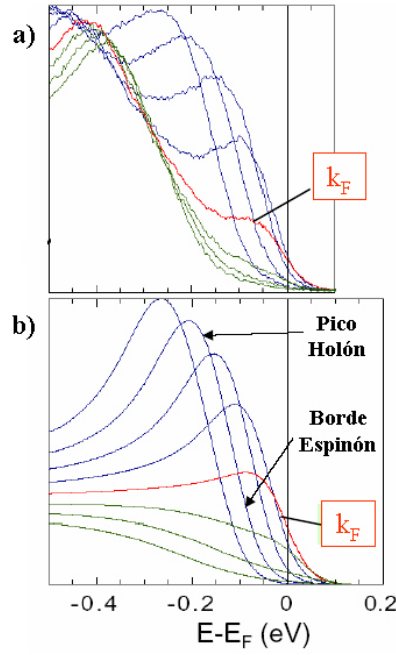


Figura 3.17: a) Curvas de distribución de energía experimentales para la dispersión ΓY del bronce púrpura $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. b) Cálculos teóricos para las mismas CDEs a temperatura finita tomando un exponente $\alpha=0,9$ y $v_s/v_c=2$.

Un paso adelante en el estudio teórico de tales sistemas correlacionados en 1D viene dado cuando alguna de las dos excitaciones colectivas de baja energía de carga o las de espín puede presentar “gaps”. Tales sistemas son descritos por el *modelo de Luther-Emery* [4, 30]. La parte de la función espectral que no presenta gap (sea de la de carga o la de espín) puede ser calculada siguiendo un modelo de Luttinger como el descrito previamente. Por el contrario, la parte de la función espectral que presente gaps no puede contener ninguna dimensión anómala, y por lo tanto contiene funciones delta, $\delta[\omega - \varepsilon_\nu(q)]$ siendo ε_ν la relación de dispersión renormalizada por la apertura del gap $\varepsilon_\nu(q) = \sqrt{v_\nu^2 q^2 + \Delta_\nu^2}$ (siendo el índice ν , la carga o el espín según corresponda). Este modelo resulta particularmente aplicable en sistemas aislantes 1D de Mott, en los cuales las excitaciones de carga presentan gaps, o en sistemas aislantes correlacionados de Peierls o en superconductores, en los cuales las excitaciones que presentan gaps son las de espín.

Así pues, podemos concluir enfatizando la importancia del carácter particular jugado por las correlaciones electrónicas en los sistemas 1D, el cual se pone especialmente de manifiesto sobre las propiedades físicas de estos materiales, algunos de los cuales pasaremos a revisar a continuación. La aparición de ondas de densidad de carga o de espín como estados fundamentales lo revela bien. Por otro lado las correlaciones electrónicas en sistemas 1D conducen a una modificación total con respecto al comportamiento del líquido de Fermi bien conocido en sistemas 3D. La imagen de la cuasi-partícula en este caso no tiene sentido, existe una separación entre los grados de libertad de la carga y el espín y que no exista discontinuidad al nivel de Fermi, son algunas características sorprendentes que aparecen para sistemas 1D que deben de ser descritos en términos del líquido de Luttinger o variantes.

3.4. Sólidos de baja dimensionalidad.

3.4.1. Introducción y Clasificación:

Como ya se adelantó en la introducción del capítulo, nos referimos a materiales o sólidos de baja dimensionalidad, cuando hablamos de compuestos, ya sean tanto orgánicos como inorgánicos, cuya anisotropía o baja dimensionalidad proviene del hecho de estar formados tanto por cadenas, o superficies, formadas por enlaces fuertes del tipo iónico o covalente, pero que sin embargo presentan enlaces muy débiles del tipo Van der Waals entre ellas. De esta forma las propiedades de transporte van a verse fuertemente afectadas por lo que tendremos materiales metálicos en las que la conductividad de una dimensión a otra puede cambiar en varios órdenes de magnitud. A continuación se recopilarán algunos de estos materiales de baja dimensionalidad dentro de los cuales se encuadran los compuestos estudiados en esta memoria, y sus características más relevantes, centrándonos principalmente en los compuestos inorgánicos y en particular en la familia conocida como “*bronces*”.

• Compuestos Orgánicos de baja dimensionalidad.

Desde los años 70 se vienen sintetizando cristales orgánicos que tienen conductividad eléctrica comparable a los metales normales. Estos materiales consisten en moléculas relativamente grandes las cuales se pueden organizarse en planos, o “planchas”, las cuales están separadas por iones, existiendo un cierto intercambio entre los iones y estas estructuras. La anisotropía de estos materiales hace que encontremos entre ellos estados fundamentales del tipo de ODC o de ODE e incluso estados superconductores. Muchos de estos materiales también han sido estudiado desde el punto de vista de presentar variaciones importantes con respecto al modelo usual metálico del LF, presentando importantes características de modelos de LL o de Luther-Emery [4]. Dentro de estos cristales orgánicos destacan diferentes variedades de compuestos [31] tales como:

- Sales de Bechgaard: $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, donde TMTSF denota tetrametiltetraselenafulvaleno, y X es algún anión monovalente tal como PF_6 , ClO_4 , etc. Estos compuestos presentan una rica variedad de fases y estados ligados tales como ODC y ODE. También pueden resultar superconductores. Aunque básicamente son unidimensionales, se puede llegar a cambiar su dimensión bajo presión.
- Sales BEDT-TTF: Son básicamente bidimensionales y algunas fases presentan superconductividad, las que permanecen metálicas pueden llegar a presentar transiciones metal-aislante.
- Sal TTF-TCNQ fue el primer conductor orgánico sintetizado en 1973, presenta estructura unidimensional, y presenta inestabilidades de Peierls típicas de un conductor unidimensional a baja temperatura.

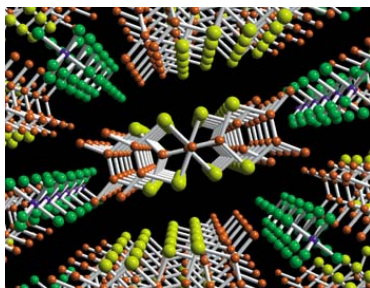


Figura 3.18: Estructura atómica de la serie de compuestos TMTSF (Sales de Bechgaard)

• **Compuestos Inorgánicos de baja dimensionalidad.**

Entre los compuestos de baja dimensionalidad orgánicos podemos distinguir entre dos grandes familias de composición muy diferente.

- **Calcogenuros de metales de transición.**

Los calcogenuros de metales de transición tienen fórmula general MX_2 (*dicalcogenuros*), MX_3 (*tricalcogenuros*) o MX_4 (*tetracalcogenuros*), siendo M un metal de transición y X = S, Se, Te.

Los dicalcogenuros suelen ser compuestos en estructuras de capas de estructura 2D, también en lo que se refiere a su estructura electrónica. Ejemplos podemos encontrar en las fases. Muchos suelen presentar inestabilidades de ODC tales como la fase 1T-TaS₂, o TaSe₂, mientras que entre ellos se encuentra también el TiTe₂ (figura 3.19.a), que hemos visto se podía considerar como el paradigma de LF en metales bidimensionales.

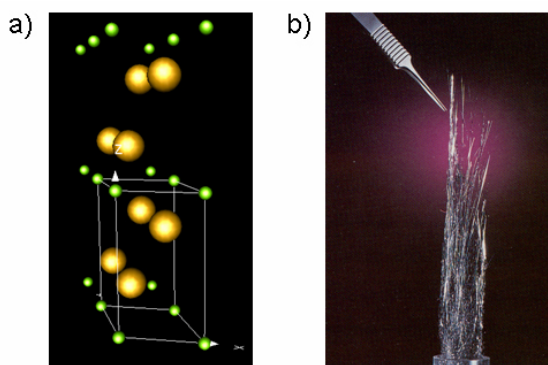


Figura 3.19: Dicalcogenuros de metales de transición; a) Estructura atómica del compuesto TiTe₂ b) Hilos de NbSe₃ [32].

Por el contrario, los tricalcogenuros suelen presentar estructuras cuasi-1D, y también inestabilidades de ODC. Algunos ejemplos son el claro es el NbSe₃, el cual fue uno de los primeros compuestos que se comenzaron a estudiar a finales de los setenta y que presenta dos inestabilidades de ODC consecutivas. En la figura 3.19.b pueden apreciarse hilos de este sistema.

- Los “bronces”.

Los bronce son materiales conocidos desde el s. XIX. El óxido de sodio y tungsteno Na_xWO_3 fue descubierto por Wohler en 1824, y designó a esta clase de materiales como “bronces” debido al particular brillo metálico que estos presentaban [33]. En la actualidad el término bronce se utiliza para designar una amplia variedad de óxidos ternarios reducidos de metales de transición con fórmula general $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$. A usualmente denota a un metal alcalino, alcalinotérreo, o tierra rara, mientras que M suele ser metales de transición como Ti, V, Mn, Nb, Mo, Ta, W, y Re. También suelen encontrarse muchas veces dentro del término bronce óxidos binarios de metales de transición (Mo_4O_{11} , ReO_3 ...), y otros óxidos cuaternarios de composición más compleja.

Las estructuras de todos estos materiales están íntimamente relacionadas con la estructura del compuesto ReO_3 (mostrada en la figura 3.20¹³), la cual se compone básicamente de octaedros MO_6 los cuales comparten entre su sus bordes y/o esquinas, y se organizan en redes tridimensionales, capas bidimensionales, o estructuras de cadenas unidimensionales. Los iones A llenan los intersticios que quedan al ordenarse los octaedros en semejantes estructuras. Típicamente los bronce presentan un brillo metálico coloreado muy intenso, exhiben comportamiento metálico o semiconductor, y son químicamente inertes incluso ante ácidos fuertes.

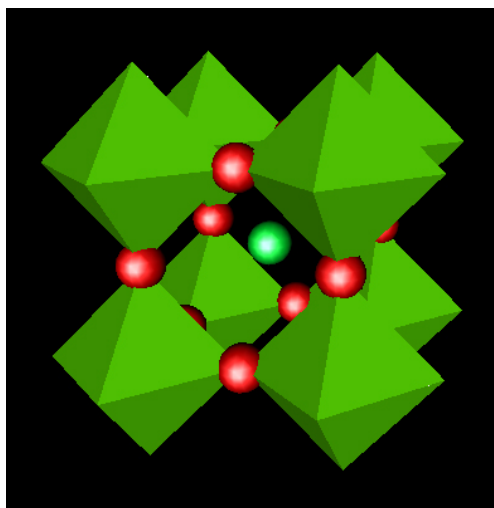


Figura 3.20: Estructura fundamental en los *bronce* de fórmula general $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$ basada en la estructura del óxido ReO_3 . Los iones A, esfera verde, (ya sean alcalinos, alcalinotérreos, o tierras raras) llenan los intersticios en la estructura de red [33, 34].

Estos bronce han sido intensamente investigados en las últimas dos décadas debido principalmente a causa de sus propiedades físicas inusuales, las cuales incluyen comportamiento de baja dimensionalidad, formación de ondas de densidad de carga en transiciones metal-aislante, metal-metal, deslizamiento de ondas de densidad de carga, o incluso transiciones aislante-superconductor. A causa de sus estructuras altamente anisotrópicas, el estudio de las propiedades físicas de estos materiales requiere la obtención de monocristales orientados relativamente grandes (de unos pocos milímetros de tamaño).

¹³ Las estructuras mostradas en este capítulo, así como en otras partes de la memoria han sido obtenidas del *Inorganic Crystal Structure Database* del FIZ de Karlsruhe accesible a la web <http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>.

Del gran grupo de compuestos que entran bajo la denominación de bronce, existen principalmente dos grandes familias de compuestos que copan el interés científico. Por un lado los bronce de Molibdeno, por el otro, los bronce de Tungsteno.

Los bronce de Mo presentan tres composiciones estequiométricas diferentes, que corresponden a tres estructuras cristalinas [15, 35]:

- Los **bronce azules**: De fórmula general $A_{0.3}MoO_3$, siendo $A=K, Rb, Tl$; son metales de estructura cuasi-1D.
- Los **bronce rojos**: $A_{0.33}MoO_3$ con $A=Li, Na, K, Rb, Tl, Cs$: A pesar de presentar una fórmula muy similar a los bronce azules, sus propiedades son considerablemente diferentes, partiendo de que a temperatura ambiente presentan un comportamiento semiconductor.
- Los **bronce púrpura**: Tienen fórmula general $A_{0.9}Mo_6O_{17}$ para el Li y AMo_6O_{17} para el Na, K y Tl. Son metálicos a T ambiente, y mientras el bronce púrpura de Li presenta una estructura cuasi-1D, los bronce púrpura de potasio o sodio presentan una estructura bidimensional en capas.
- Las **fases Magneli** Mo_4O_{11} : Presenta dos fases, la fase η - de estructura monoclinica, y la γ de estructura ortorrómbica. Son metálicos a temperatura ambiente.

El bronce azul de potasio $K_{0.3}MoO_3$ fue uno de los primeros bronce estudiados desde los años 70, y aún hoy sigue siendo objeto de intensa actividad debido a las peculiaridades que presenta. Exhibe una transición metal-aislante conducida por la formación de una onda de densidad de carga a una temperatura de transición de 180 K. Su estructura cristalina cuasi-1D aparece representada en la figura 3.21. En el capítulo V se tratará en más detalle este compuesto, en particular la forma particular que sus espectros de fotoemisión presentan y su transición a ODC, comparando con nuestros resultados experimentales en el bronce púrpura de potasio, KMo_6O_{17} .

Otro compuesto muy interesante es el bronce púrpura cuasi-1D de Li, $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$. Presenta una transición metal-semiconductor, cuya naturaleza aun despierta controversia, en torno a 24 K, en la que solo se aprecia una pequeña anomalía en el calor específico. La susceptibilidad magnética no cambia tras la transición mientras que la resistividad aumenta. Esta transición es de origen desconocido. Mientras que en otros materiales similares se ha señalado una posible de una ODE, o de una ODC, en este material no parece presentarse. Esta transición se ve seguida de una transición a un estado superconductor para una temperatura de alrededor de 1.8 K. Su estructura es altamente anisotrópica, siendo de naturaleza cuasi-1D. Igualmente su estado normal metálico es objeto de estudio continuado debido a las peculiaridades que presenta. En particular, trabajos recientes lo catalogaban como paradigma del líquido de Luttinger en compuestos de baja dimensionalidad [26]. La estructura cristalina aparece representada en la figura 3.22.

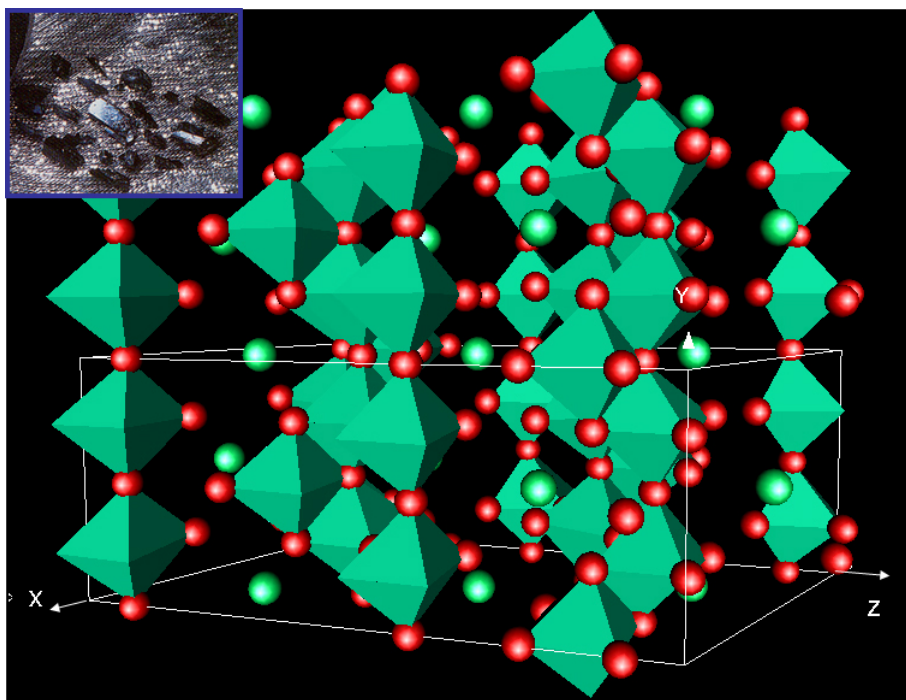


Figura 3.21: Estructura cristalina del bronce azul cuasi-1D $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [36]. En la esquina inferior izquierda: cristal del mismo material [32]

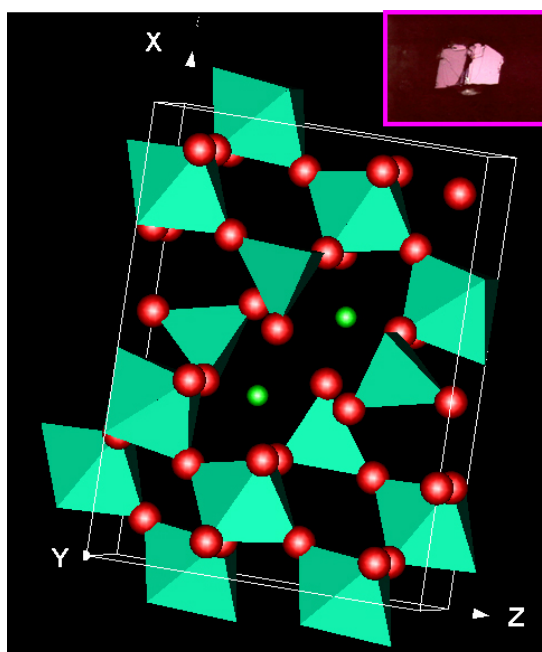


Figura 3.22: Estructura cristalina del bronce púrpura de Li cuasi-1D $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. En la esquina superior izquierda: cristal del mismo material.

Los bronces púrpura de Na, y K, y las fases Magneli presentan muchas características comunes. Ambos presentan transiciones metal-metal asociadas a la aparición de ondas de densidad de carga. En particular la fase Magneli $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ presenta la aparición de dos ondas de densidad de carga consecutivas. La aparición de ondas de densidad de carga en estos compuestos ha sido explicada mediante el modelo de encaje escondido de la SF que ya se adelantó en la sección 3.2.6.

En relación a los bronce de Tungsteno, la síntesis reciente de una nueva clase de estos compuestos ha centrado la investigación también en los últimos diez años. Nos referimos a los bronce de monofosfato de tungsteno, los cuales presentan igualmente inestabilidades de ondas de densidad de carga y estructuras muy similares a las de algunos bronce de Molibdeno [12]. La estructura electrónica y superficie de Fermi a temperatura ambiente de alguno de estos compuestos ha sido estudiada recientemente [12, 37, 38].

3.4.2. Estructura electrónica de óxidos de metales de transición.

En los compuestos formados por óxidos de metales de transición, la estructura electrónica próxima al nivel de Fermi va a venir determinada por el solapamiento de las funciones de onda d del metal de transición con las funciones de onda p de los oxígenos. Precisamente son estos electrones, los próximos al nivel de Fermi, los que van a determinar muchas de las propiedades, fases, o inestabilidades que estos compuestos usualmente presentan.

En un gas de electrones libres los orbitales d están degenerados; sin embargo dentro de un sólido están sometidos a la fuerte influencia del campo cristalino anisotrópico, lo que provoca la rotura de la degeneración. Si bien todos los orbitales d aumentan su energía respecto a la de la situación del ión libre, debido a la repulsión entre las cargas negativas de los oxígenos y los electrones de los orbitales d , no todos interaccionan del mismo, por lo que no todos sufrirán el mismo aumento energético.

Tal y como se acaba de ver, los átomos de metales de transición están rodeados de oxígenos siguiendo usualmente una simetría octaédrica. En esta configuración, los electrones situados en los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$ apuntan directamente a las zonas que ocupan los oxígenos circundantes, mientras que los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} están concentrados en el espacio entre los átomos de oxígeno (ver figura 3.23) [39]. Esto lleva a que los orbitales correspondientes al grupo e_g ($d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$) experimenten un aumento mayor de energía, mientras que para los t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) este incremento sea menor. El resultado de la degeneración de los orbitales d se ha representado en la figura 3.24.

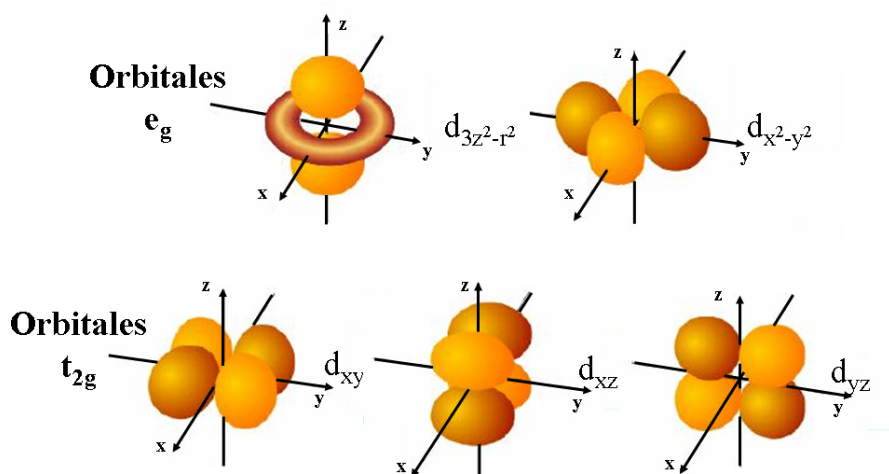


Figura 3.23: Representación de los orbitales d .

Existe un tercer caso en el que vuelve a desaparecer la degeneración de los orbitales e_g o t_{2g} , el cual corresponde al caso en que los octaedros sufran una distorsión dada por un alargamiento en la dirección del eje z . De esta forma, el eje z deja de ser equivalente a las direcciones x e y , lo que provoca que se rompa la degeneración de los orbitales e_g y t_{2g} debido a que las repulsiones a lo largo de la direcciones x e y serán mayores que a lo largo del eje z . A esta configuración cristalina se la denomina campo planar cuadrado y aparece igualmente representada en la figura 3.24. Tal configuración es la que aparece por ejemplo en los cupratos superconductores, lo que provoca que la conducción tenga lugar en los planos Cu-O.

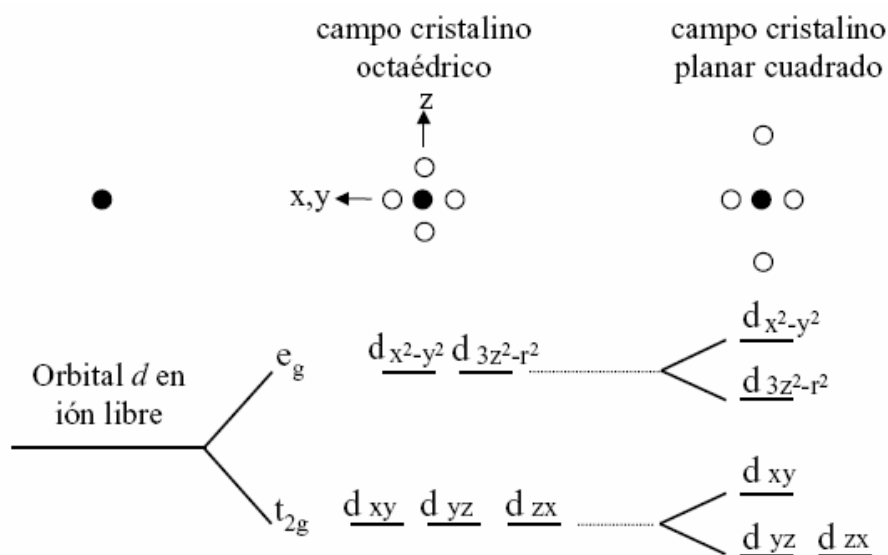


Figura 3.24: Niveles degenerados de los orbitales d en diferentes campos cristalinos.

En el caso de compuestos con metales de transición ligeros, como Mo o W, solo estarán ocupadas algunas de las bandas formadas a partir de los orbitales d . En consecuencia, las bandas que cruzan el nivel de Fermi (y por tanto las que intervienen en las excitaciones de baja energía) tendrán principalmente carácter orbital t_{2g} . Este es el caso que tiene lugar en los bronce de Mo que serán estudiados en los capítulos IV y V cuyos bloques de construcción consisten en octaedros MoO_6 .

Bibliografía:

1. A. Menzel, Z. Zhang, M. Minca, T. Loerting, C. Deisi, y E. Bertel, *New Journal of Physics*, 2005. **7**: p. 102.
2. A. Damascelli, Z. Hussain, y Z.-X. Shen, *Review of Modern Physics*, 2003. **2003**: p. 473-541.
3. A.V. Mechenko, J. Braun, H.H. Weitering, y E.W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.*, 1999. **83**: p. 999.
4. *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials*. Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, ed. H.P. Hughes and H.I. Starnberg. 2000, Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
5. J. Voit, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2001. **117-118**: p. 469-480.
6. M. Grioni, L. Perfetti, y H. Berger, *Journal of Elect. Spect. and Relat. Phenomena*, 2004. **137-140**: p. 417-423.
7. H. Frölich, *Proc. Roy. Soc. London*, 1954. **A223**: p. 296.
8. R.E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*. 1955, New York: Oxford University Press.
9. G. Grüner, *Density Waves in Solids*. Frontiers in Physics. 1994: Addison-Wesley.
10. C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*. 1963, New York: John Wiley & Sons.
11. B. Dardel, *Etude par photoémission des excitations de basse énergie et transitions de phases dans des composés de basse dimension*. 1994, Université de Neuchâtel.
12. L. Roca, *Tesis Doctoral*. 2003, Universidad Autónoma de Madrid.
13. L. Landau y E. Lifshitz, *Statistical physics*. 3rd. rev. and enlarged ed. 1980, Oxford: Pergamon Press.
14. P.A. Lee, T.M. Rice, y P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, 1973. **31**: p. 462.
15. *Low Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*, ed. C. Schlenker. 1989, Dordrecht (The Netherlands): Kluwer.
16. P. Foury y J.P. Pouget, *International Journal of Modern Physics B*, 1993. **7(23 y 24)**: p. 3973-4003.
17. E. Canadell y M.H. Whangboo, *Fermi Surface Nesting and electronic instabilities in transition metal oxides and bronzes. Physics and Chemistry of Low Dimensional Inorganic Conductors* NATO-ASI Series B, ed. J.D. C. Schlenker, M. Greenblatt, y S. Van Smaalen. Vol. 354. 1996, New York: Plenum Press.
18. M.-H. Whangbo, E. Canadell, P. Foury, y J.-P. Pouget, *Science*, 1991. **252**: p. 96.
19. N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics*. 1976, Philadelphia: Plenum Press.
20. G.-H. Gweon, J.D. Denlinger, J.W. Allen, R. Claessen, C.G. Olson, H. Hochst, J. Marcus, C. Schlenker, y L.F. Schneemeyer, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2001. **117-118**: p. 481-502.

21. G.-H. Gweon, J.W. Allen, R. Claessen, J.A. Clack, D.M. Poirier, P.J. Benning, C.G. Olson, W.P. Ellis, Y.-X. Zhang, L.F. Schneemeyer, J. Marcus, y C. Schlenker, J. Phys.: Condens. Matter., 1996. **8**: p. 9923–9938.
22. L. Perfetti, C. Rojas, A. Reginelli, L. Gavioli, H. Berger, G. Margaritondo, M. Grioni, R. Gaàl, L. Forró, y F. Rullier Albenque Phys. Rev. B, 2001. **64**: p. 115102.
23. C. Kim, Z.-X. Shen, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, T. Tohyama, y S. Maekawa, Phys. Rev. B, 1997. **56**: p. 15589.
24. J. Voit, Phys. Rev. B, 1993. **47**: p. 6740.
25. V. Meden y K. Schonhammer, Phys. Rev. B, 1992. **46**: p. 15753.
26. G.-H. Gweon, J.W. Allen, y J.D. Denlinger, Phys. Rev. B, 2003. **68**: p. 195117.
27. D. Orgad, Philos. Mag. B, 2001. **81**: p. 377.
28. G.-H. Gweon, S.-K. Mo, J.W. Allen, J. He, R. Jin, D. Mandrus, y H. Hochst, Phys. Rev. B, 2004. **70**: p. 153103.
29. D. Orgad, S.A. Kivelson, E.W. Carlson, V.J. Emery, X.J. Zhou, y Z.X. Shen, Phys. Rev. Lett., 2001. **86**: p. 4362.
30. J. Voit, J. Phys.: Condens. Matter, 1996. **8** No(50): p. L779-L785.
31. <http://www.pi1.physik.uni-stuttgart.de/indexjs.html>.
32. R.E. Thorne, Physics Today, 1996. **Mayo**: p. 42.
33. M. Greenblatt, Acc. Chem. Res, 1996. **29**: p. 219-228.
34. J.E. Jorgensen, D.J. Jorgensen, B. Batlogg, J.P. Remeika, y J.D. Axe, *Order parameter and critical exponent for the pressure- induced phase transitions in Re₃ O*. Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter, 1986. **33**: p. 4793-4798.
35. *Physics and Chemistry of Low Dimensional Inorganic Conductors* NATO-ASI Series B, ed. J.D. C. Schlenker, M. Greenblatt, y S. Van Smaalen. Vol. 354. 1996, New York: Plenum Press.
36. W.J. Schutte y J.L. de Boer, *The incommensurately modulated structures of the blue bronzes K_{0.3}MoO₃ and Rb_{0.3}MoO₃*. Acta Crystallographica B, 1993. **49**: p. 579-591.
37. A. Mascaraque, L. Roca, J. Avila, S. Drouard, H. Guyot, y M.C. Asensio, Phys. Rev. B, 2002. **66**: p. 115104.
38. L. Roca, A. Mascaraque, J. Avila, S. Drouard, H. Guyot, y M.C. Asensio, Phys. Rev B, 2004. **69**: p. 075114.
39. Y. Tokura y N. Nagaosa, Science, 2000. **288**: p. 462.

Capítulo IV

Estructura Electrónica del óxido metálico cuasi-2D η - Mo_4O_{11}

4.1. Introducción.

Los óxidos metálicos de baja dimensionalidad han sido objeto de interés continuado desde los años ochenta debido principalmente a las inestabilidades electrónicas a las que pueden llegar a verse sometidos, las cuales pueden llevar a la formación de superestructuras moduladas con un estados de ondas de densidad de carga, de espín, o superconductores como estados fundamentales, En particular el óxido Mo_4O_{11} , conocido también como fase Magneli [1], pertenecen a la familia de los bronce. De estructura cuasi-2D, similar a la de los bronce púrpura o a los monofosfatos de Tungsteno las dos fases descritas para este material presentan inestabilidades de ondas de densidad de carga a baja temperatura [2, 3].

El objetivo de este capítulo es presentar los resultados acerca del estudio de la estructura electrónica de este compuesto. Mediante fotoemisión resuelta en ángulo y aprovechando las peculiares características de la luz sincrotrón estudiaremos, por un lado, las bandas de energía cercanas al nivel de Fermi a lo largo de las diferentes direcciones de alta simetría del cristal en distintas configuraciones (variando el ángulo de incidencia o la geometría del sistema de detección), así como un estudio detallado de su superficie de Fermi a temperatura ambiente, comparando nuestros resultados con cálculos teóricos previos por ligaduras fuertes, los cuales predicen un modelo de encaje escondido para explicar las inestabilidades de ODC presentes en este sistema.

4.2. Estructura Cristalina y principales propiedades físicas de las fases Magneli Mo_4O_{11} .

4.2.1 Estructura cristalina.

La estructura cristalina de las fases Magneli fue descrita por primera vez por Kihlberg [4]. El compuesto Mo_4O_{11} se presenta en dos fases con estructura cristalina diferente. En primer lugar la fase γ - Mo_4O_{11} presenta una estructura **ortorrómbica** de grupo espacial $Pn2_1a$. La estructura obtenida por Kihlberg ha sido posteriormente refinada [5, 6], mostrándose su estructura en la figura 4.1.a. En segundo lugar encontramos la fase η - Mo_4O_{11}

de estructura **monoclónica** con grupo espacial $P2_1/a$ recientemente refinada y revisada [7, 8], la cual se muestra en la figura 4.1.b. Las unidades básicas estructurales de estos compuestos, al igual que los similares bronce de monofosfato de tungsteno, o los similares de molibdeno (púrpuras o azules), son octaedros unidos por sus esquinas y/o vértices los cuales forman cadenas que a su vez pueden organizarse en capas o bloques, confiriendo el carácter de baja dimensional.

Básicamente las estructuras de ambas fases Magneli consisten en infinitos bloques de octaedros distorsionados MoO₆, de composición Mo₆O₂₂, paralelos al plano (100) formado por los ejes *b* y *c*, los cuales se encuentran unidos entre si a lo largo de la dirección perpendicular a dicho plano, *a*, mediante capas de tetraedros MoO₄. La diferencia entre las fases γ y η es que las superficies sucesivas de octaedros en la fase η poseen la misma orientación, mientras que para la fase γ consisten en imágenes especulares con respecto a la capa de tetraedros, resultando en la consiguiente estructura ortorrómbica.

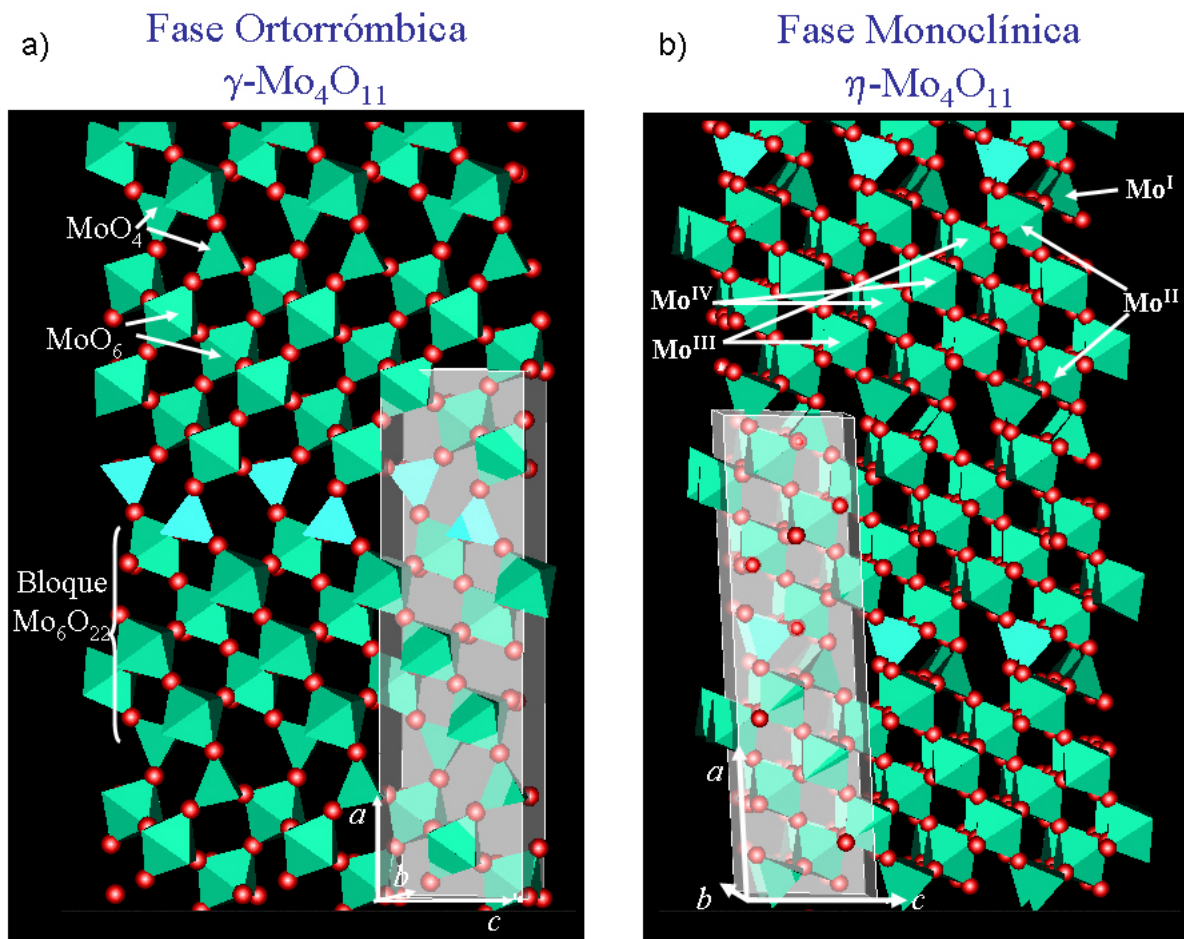


Figura 4.1. Vista en perspectiva de la estructura cristalina de las fases Magneli γ - y η -Mo₄O₁₁. Se han indicado los ejes cristalinos, los bloques constituyentes y los distintos estados de oxidación de los átomos de Mo. La celda unidad de cada compuesto corresponde a la zona sombreada.

Los parámetros de red para la fase η -Mo₄O₁₁ son de $a = 24.54 \text{ \AA}$, $b = 5.439 \text{ \AA}$ y $c = 6.701 \text{ \AA}$ para la red real con $\beta = 94.28^\circ$. Estos valores conducen a unos parámetros para la red recíproca de $a^* = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$, $b^* = 1.155 \text{ \AA}^{-1}$ y $c^* = 0.940 \text{ \AA}^{-1}$, formando un ángulo los ejes recíprocos b^* y c^* con los correspondientes reales b y c de aproximadamente 4.28° [9].

Los trabajos más recientes en difracción de rayos x reproducen de nuevo estas estructuras, entrando mas en detalle en las diferentes distorsiones asociadas a los octaedros de Molibdeno y estudiando su variación en un amplio rango de temperaturas que cubren desde temperatura ambiente hasta bien por debajo de las transiciones de fase a estados de ODC [8]. Estas distorsiones se producen principalmente en rotaciones en torno a la dirección axial de los octaedros y resultan especialmente importantes a la hora de determinar las propiedades electrónicas y la estructura de bandas en estos materiales, como veremos más adelante.

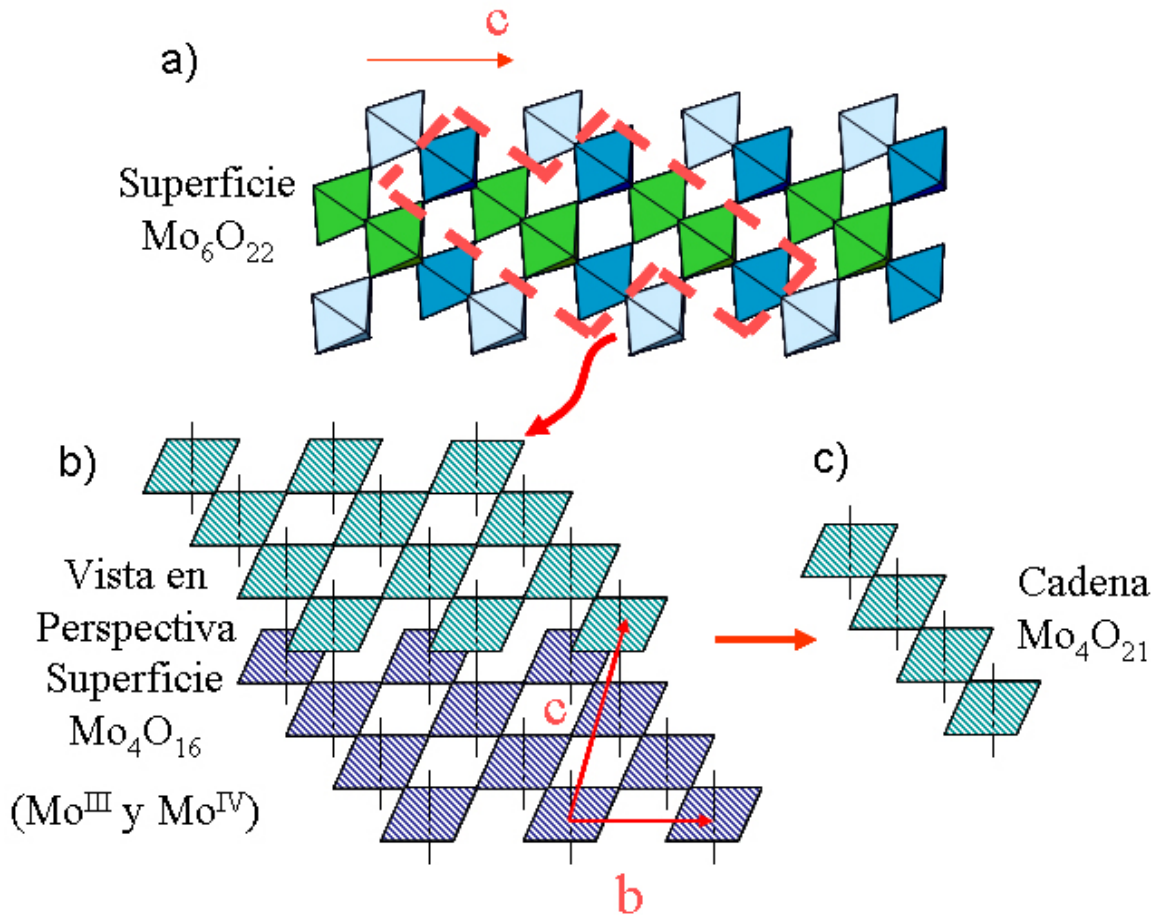


Figura 4.2. Composición de la estructura cristalina de las fases Magneli (basado en las refs. [8, 10]).

Dentro de esta estructura se distinguen 4 sitios cristalográficos diferentes para los átomos de Molibdeno (indicados en la figura 4.1). Analizando las longitudes de enlace Mo-O mediante el método propuesto por Zachariasen [8, 11] podemos llegar a determinar los estados de oxidación de los átomos de Molibdeno, llegándose a la conclusión de que la contribución de electrones a niveles cercanos al de Fermi proviene principalmente de los octaedros interiores, variando de la siguiente forma: $\text{Mo}^{\text{IV}} > \text{Mo}^{\text{III}} \gg \text{Mo}^{\text{II}} \gg \text{Mo}^{\text{I}}$. Es decir, los electrones cercanos al nivel de Fermi que dan lugar a la conducción proceden de los átomos interiores de la capa de octaedros Mo_6O_{22} , mientras que los Mo situados en los octaedros exteriores junto a los tetraédricos apenas contribuyen a los electrones de conducción. Gracias a este análisis, la estructura cristalina puede verse simplificada, permitiendo de este modo un cálculo más sencillo de la estructura electrónica del compuesto. Esto explica el comportamiento claramente bidimensional que se observa en las propiedades de transporte como se comentará a continuación.

Las diferentes posiciones de los distintos átomos de Mo se han indicado en la figura 4.1 para ambas fases Magneli. En la figura 4.2.a se ha representado esquemáticamente una de los bloques octaédricos de composición Mo_6O_{22} . Los diferentes colores indican las distintas posiciones de los átomos de Mo en el centro de cada octaedro. Tal y como hemos visto, la mayor parte de la contribución electrónica va a provenir de los electrones d de los átomos Mo^{IV} y Mo^{III} (en verde y azul oscuro en la figura). De esta forma, desde el punto de vista de la contribución electrónica, podemos simplificar la estructura del sistema. De esta forma se puede ver la estructura del material compuesta por las estructuras Mo_4O_{16} indicada por el recuadro naranja [10, 12]. Una vista en perspectiva de dicha superficie escalonada se muestra en la figura 4.2.b. Esta superficie puede verse igualmente como formada de cadenas más simples de fórmula Mo_4O_{21} representada en la figura 4.2.c. Esta simplificación de la estructura de estos sistemas es importante a la hora del cálculo teórico de bandas por ligaduras fuertes, así mismo esta aproximación nos servirá para discutir la simetría de los estados cercanos al nivel de Fermi.

4.2.2 Propiedades físicas. Transiciones de fase a estados de ODC.

El mecanismo general de la formación de Ondas de Densidad de Carga fue explicado en el capítulo III (sección 3.1) y responde a un acoplamiento electrón-fonón, eliminando los portadores libres de carga (o en su caso reduciendo su número), conduciendo a transiciones de fase metal-aislante (o metal-metal). En particular, las fases η y γ del óxido Mo_4O_{11} , junto con otros óxidos de Molibdeno o Tungsteno han sido estudiados como modelos de materiales que presentan tales estados de ODC.

En particular el óxido de Molibdeno η - Mo_4O_{11} , exhibe un comportamiento metálico 2D a alta temperatura [13]. Dicho compuesto presenta dos transiciones de fase asociadas a la aparición de dos estados fundamentales sucesivos de ODC a $T_{c1} = 109$ y $T_{c2} = 30$ K [2, 3] respectivamente, respondiendo al modelo propuesto de encaje escondido de bandas unidimensionales [12, 14] para explicar la aparición de ODC en óxidos metálicos 2D. Cabe destacar la diferencia fundamental entre la fase Magneli η y la γ . Mientras que la primera presenta dos transiciones sucesivas, la segunda tan solo presenta una transición a un estado de ODC a 100 K.

En la figura 4.3.a, 4.3.b, 4.3.c y 4.3.d aparecen representadas medidas de resistividad, potencia termoeléctrica (coeficiente Seebeck), susceptibilidad magnética y calor específico en función de la temperatura respectivamente para el η - Mo_4O_{11} [2, 13, 15]. Estas medidas principalmente demuestran la existencia de las dos transiciones de fase mencionadas previamente, así como el carácter metálico 2D de este material. En particular, en la figura 4.3.a las medidas de resistividad aparecen medidas en función de la temperatura y de la dirección cristalográfica correspondiente. Se puede observar que la conducción tiene principalmente lugar a lo largo del plano definido por los ejes b y c , mientras que en la dirección transversal la resistividad es tres órdenes de magnitud superior. Se aprecian igualmente dos anomalías en todos estos parámetros, a las temperaturas críticas indicadas, que corresponden a la transición sucesiva a dos estados de ondas de densidad de carga, permaneciendo metálico el sistema tras ambas transiciones.

El incremento de la resistividad por debajo de T_{c1} es debido a la disminución de portadores por la apertura de gaps en la superficie de Fermi y un incremento de la masa efectiva en las partes relevantes de la SF. El comportamiento es además anisotrópico en las tres direcciones como se esperaría en un cristal de estructura monoclinica. Los datos de

potencia termoeléctrica (5.3.b), indican básicamente que los portadores dominantes son electrones, salvo a muy bajas temperaturas por debajo de 10 K. Las medidas de calor específico muestran igualmente anomalías a las temperaturas de transición señaladas.

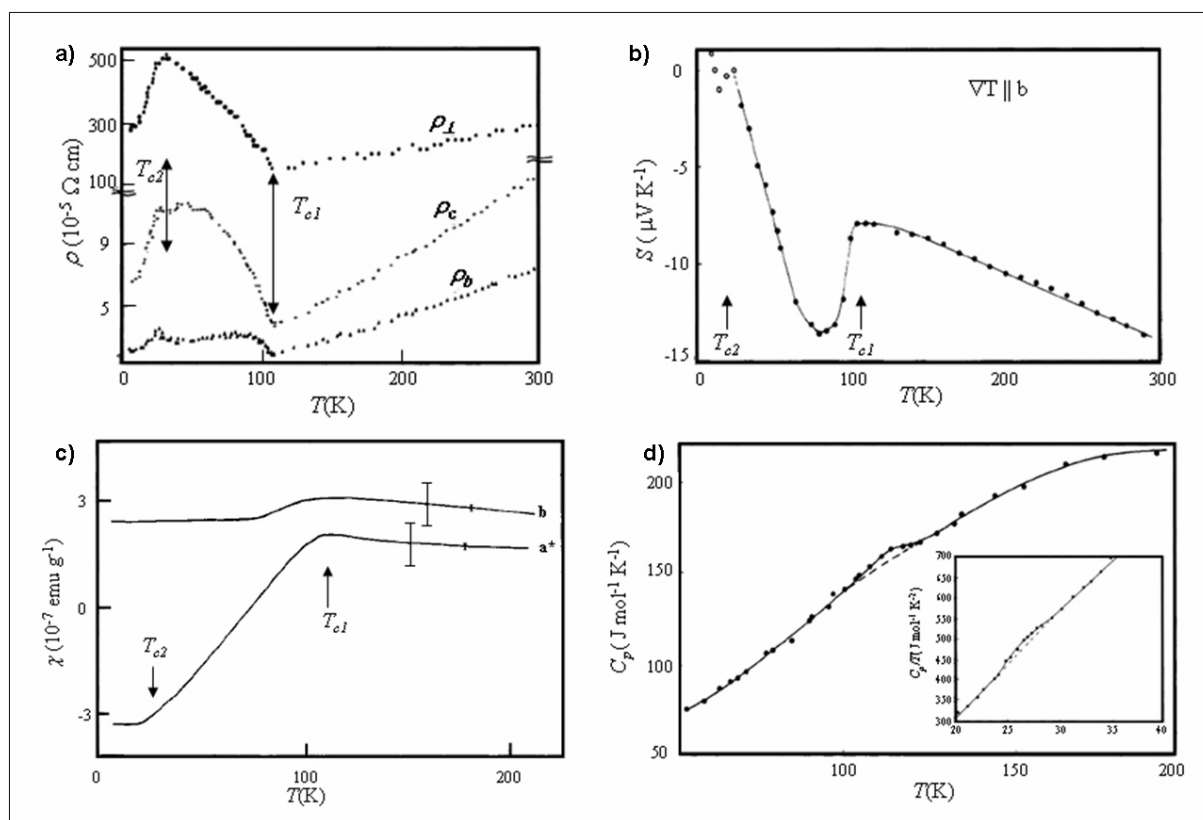


Figura 4.3. Medidas de a) Resistividad en función de la temperatura y la dirección cristalográfica; b) potencia termoeléctrica; c) susceptibilidad magnética; y d) calor específico, donde el cuadro insertado muestra el rango de bajas temperaturas [2].

Estudios de difracción de Rayos X o de electrones de baja energía (LEED) mostraron que la primera ODC se encuentra acompañada de una modulación estructural de vector de onda $\mathbf{q}_1 = (0, 0.23\mathbf{b}^*, 0)$ [15]. Esto se manifiesta por la presencia de súper-reflexiones, como se indica en la figura 4.4, en la que se muestra un patrón obtenido por difracción de electrones de baja energía, en el que aparte de las reflexiones correspondientes a la estructura que presenta el compuesto, por debajo de la primera temperatura de transición aparecen nuevos puntos, de intensidad mucho más débil que corresponden a la modulación descrita, asociada a la aparición de un estado de ODC.

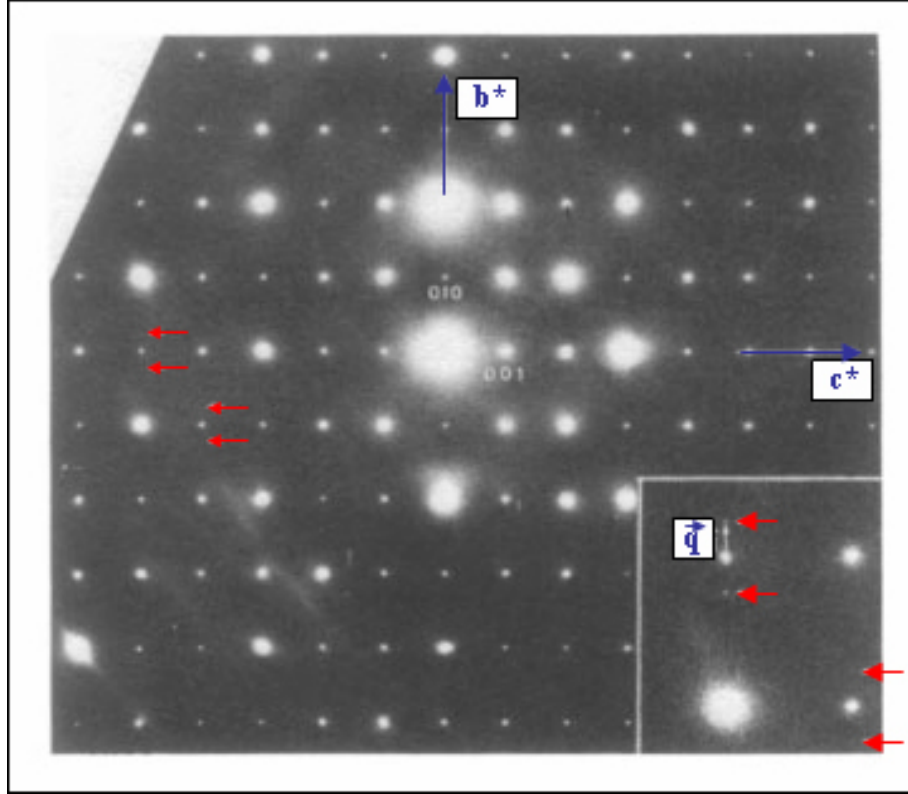


Figura 4.4. Patrón de difracción de electrones obtenido a 10 K en el plano (b^* , c^*). Las flechas rojas indican las reflexiones satélites a $0.23b^*$ [15].

En cuanto a la segunda modulación por debajo de T_{c2} aún existe cierta controversia. Según estudios recientes de difracción se propone como segundo vector de modulación: $\mathbf{q}_2 = (0.552a^*, 0.47b^*, 0.30c^*)$ [16], mientras que trabajos previos daban un vector de $\mathbf{q}_2 = (?, 0.42(2)b^*, 0.28(2)c^*)$ [9]. En este segundo caso, cuanto menos no deja de ser sorprendente al tener una componente no nula en la dirección perpendicular a la superficie que confiere a este compuesto sus propiedades metálicas bidimensionales (plano bc). Como veremos en la siguiente sección, ambas transiciones asociadas a ODC y caracterizadas por los vectores de modulación descritos se explican a partir de la SF y de las condiciones de encaje que se dan en ella.

A diferencia de lo que sucede en diferentes compuestos con inestabilidades de ODC, como en el bronce púrpura de potasio (ver Cáp. V) [9, 14], o incluso en compuestos cuasi-1D como el bronce azul o el $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ [17, 18], no se observan signos de fluctuaciones pretransicionales en los patrones de difracción, las cuales suelen aparecer como características de difracción difusa asociados a los vectores de onda de la modulación por encima de la transición de fase. En la figura 4.5 se muestra un patrón de difracción de rayos X obtenido para la fase ortorrómbica γ -Mo₄O₁₁ a temperatura ambiente.

En este caso sin embargo se observan líneas difusas muy débiles para el vector de onda reducido $\sim b^*/2$ (indicados por flechas en la figura 4.5) correspondiente a las cadenas de seis octaedros en zig-zag a lo largo de la dirección b .

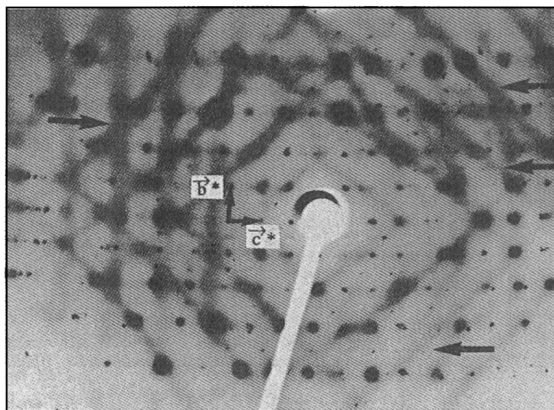


Figura 4.5 Patrón de difracción rayos X en la fase γ -Mo₄O₁₁ [9].

Por otro lado, una propiedad única de la fase monoclinica η -Mo₄O₁₁ es que muestra un efecto Hall cuántico de volumen a temperaturas muy bajas (~ 0.3 K) y altos campos magnéticos en la fase correspondiente a la segunda ODC, siendo la primera vez que este efecto se da para un compuesto conductor inorgánico de volumen [19, 20]. En la figura 4.6 se ha representado la resistividad Hall en función del campo magnético aplicado a $T=0.3$ K, observándose los “plateaux”¹⁴ cuánticos bien definidos. Esta propiedad está íntimamente ligado a la particular topología de la SF en este estado, ya que después de que la mayor parte de la SF ha sido destruida tras la aperturas de los gaps correspondientes, se forman pequeños cilindros de electrones, los cuales están en el origen de semejante efecto.

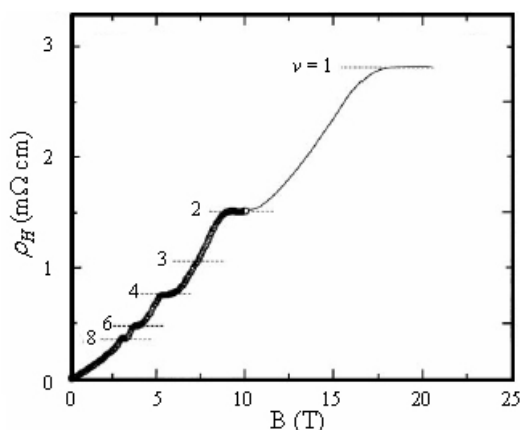


Figura 4.6. Dependencia con el campo magnético de la resistividad Hall en el η -Mo₄O₁₁ a $T=0.3$ K [20].

Cabe destacar un último trabajo en el cual se ha estudiado mediante microscopía de efecto túnel (STM) la transición de fase a ODC en el η -Mo₄O₁₁, cuyos principales resultados se muestran en la figura 4.7 [21]. Las principales conclusiones son por un lado, la aparición de la modulación en el estado de ODC, pero por otro lado se señala la dificultad experimental de “exfoliar”¹⁵ las muestras, provocando una gran densidad de defectos superficiales que pueden afectar al estudio de las propiedades de la superficie.

¹⁴ En español puede utilizarse el término *meseta*.

¹⁵ Traducción española del término inglés usualmente utilizado *cleave*. En adelante en ocasiones se usará el término *clivar*.

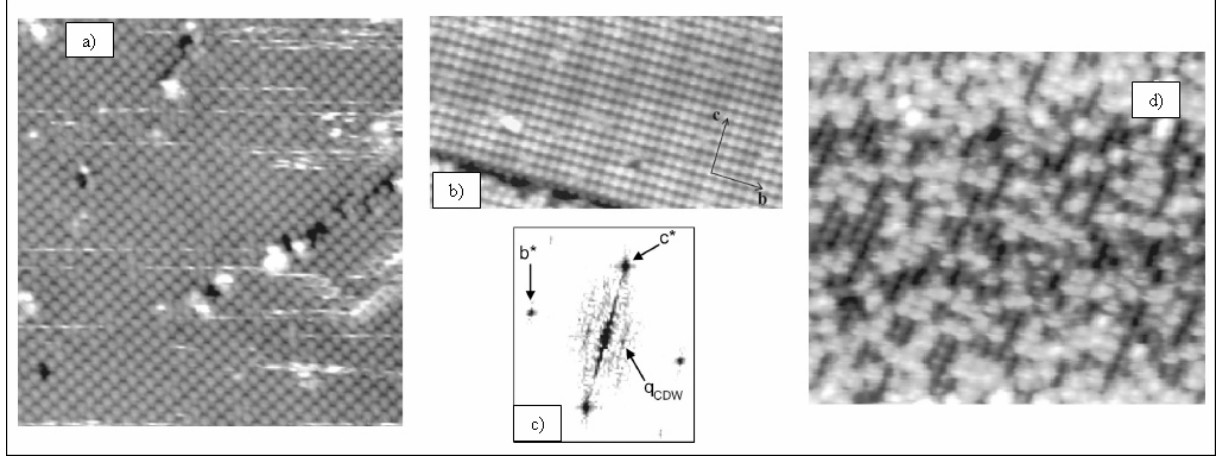


Figura 4.7. Imágenes de STM. a) Plano bc a temperatura ambiente. b) Estado de ODC en el que se observa la modulación correspondiente a lo largo del eje b . c) Transformada de Fourier Rápida (FFT) mostrando puntos débiles indicando la modulación. d) Superficie a $T = 50$ K en la que se muestra una densidad no evidente de defectos correspondientes a dificultades de “clivaje” [21].

4.3. Descripción de la estructura electrónica de las fases Magneli Mo₄O₁₁.

Las propiedades electrónicas de los bronce de Mo o W pueden entenderse a partir del diagrama simple de bandas para la estructura MO₆ (M=Mo, W...) mostrado en la figura 4.8, el cual fue propuesto por primera vez por Goodenough [22, 23]. Cada átomo de O está hibridado, de modo que los orbitales sp se encuentran dirigidos hacia los átomos de Mo vecinos. El átomo central de Mo tiene orbitales $5s$, y $4d$ (e_g) que solapan con los híbridos sp formando bandas σ y σ^* . Del mismo modo, los orbitales t_{2g} del Mo $4d$ solapan con el O $2p$ formando bandas π y π^* . El nivel de Fermi en este esquema aparece señalado con una línea horizontal discontinua, con lo que tendremos una banda semillena que proviene del solape de los orbitales t_{2g} con los $2p$ del oxígeno.

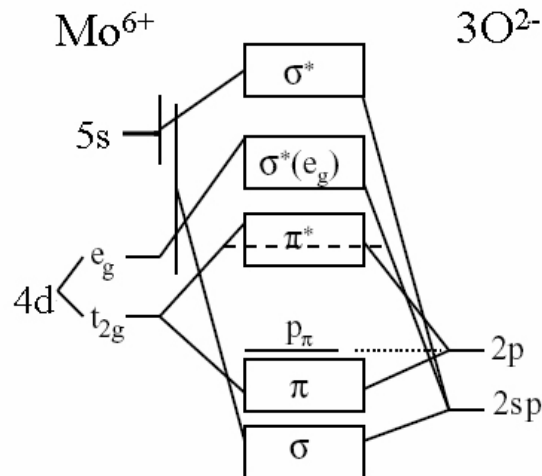


Figura 4.8. Modelo de Goodenough para explicar la estructura electrónica de MoO₆.

La figura 4.9.a muestra un espectro de fotoemisión medido con 100 eV de energía de fotón tanto para el η -Mo₄O₁₁ como para el (PO₄)₂(WO₃)_{2m}, $m=4$ de la familia de los MPTB.

Se observa que dicho espectro está dominado por la ancha estructura de la banda de valencia que se extiende para una energía de enlace entre los 4 y los 10 eV y que deriva de estados O $2p$. Más próximo al nivel de Fermi se encuentra una estructura bastante más pequeña que corresponde a la banda de conducción. Esta está asociada a estados Mo t_{2g} que provienen de los orbitales $4d$ [24]. En la figura 4.9.b aparecen representados los niveles internos correspondientes a los orbitales $3d$ del Molibdeno medidos por XPS ($\text{Mg K}\alpha$) que confirman las cuatro componentes esperadas relativas a las cuatro posiciones inequivalentes para los átomos de Mo.

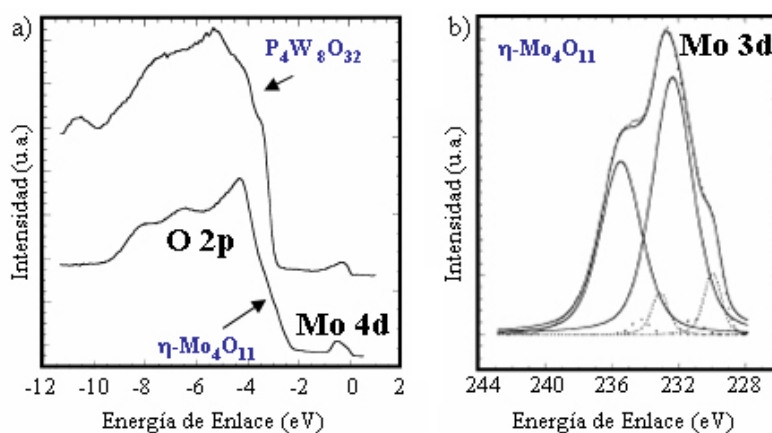


Figura 4.9. a) Banda de Valencia para el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ y el $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$. b) Niveles internos Mo $3d$ para el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ [24].

El único cálculo teórico realizado con respecto a la estructura electrónica del $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ se debe a los trabajos Canadell y Whangbo [10, 12]. Dichos cálculos se basan en un modelo de ligaduras fuertes.

Como se menciono anteriormente, los átomos de Mo que contribuyen a la banda de conducción son los III y IV (figura 4.2), con lo cual se puede llegar a una estructura equivalente desde el punto de vista electrónico a la original, de composición Mo_4O_{16} , la cual a su vez esta formada por cadenas Mo_4O_{21} como se indicaba en la figura 4.2.

En este compuesto solo el fondo del bloque de bandas t_{2g} esta lleno debido a que solo posee dos electrones d por formula unidad, así pues, para interpretar sus propiedades electrónicas es suficiente con examinar esta parte del bloque de bandas. En principio el concepto para el cálculo de las bandas es sencillo. En cristales formados por octaedros unidos entre si por sus vértices, los orbitales d del Molibdeno central solapan con los orbitales p de los oxígenos adyacentes. Así pues las relaciones de dispersión para este tipo de compuestos se deducen teniendo en cuenta las contribuciones enlazantes o antienlazantes de dichos solapes en los puntos de alta simetría del cristal, Γ , Y , Z , M .

Así pues, las relaciones de dispersión para el bloque de bandas t_{2g} para una superficie real (no ideal) Mo_6O_{22} , esto es, una superficie en la que no consideramos los octaedros como regulares sino sometidos a deformaciones, son como las que se muestran en la figura 4.10. Estas bandas son básicamente idénticas a las que se obtienen para una superficie Mo_4O_{16} salvo por el hecho de que la simetría del sistema se ve reducida al introducir las deformaciones octaédricas, lo que se manifiesta en el desdoblamiento de las bandas e , inicialmente degeneradas.

En este caso la red de Brillouin y las direcciones de alta simetría quedan descritas por los puntos Z ($c^*/2$), Y ($b^*/2$) y M ($b^*/2, c^*/2$).

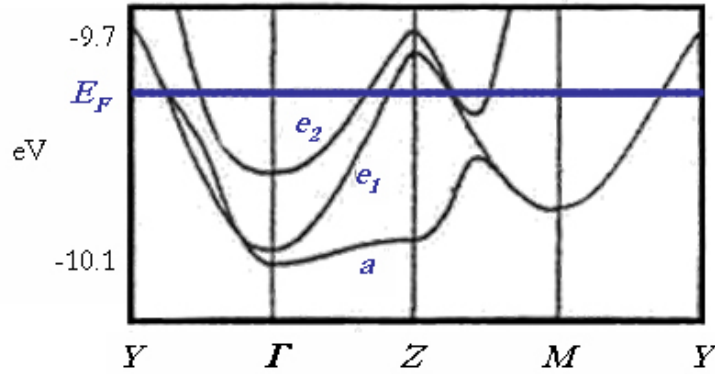


Figura 4.10. Relaciones de dispersión para el bloque de bandas t_{2g} , parcialmente lleno. La línea azul indica el nivel de Fermi [10].

La **banda a** tiene carácter **orbital δ** y su origen proviene de los orbitales de d_{xy} presentando un claro comportamiento unidimensional. Apenas dispersa en la dirección de alta simetría ΓZ (eje c) mientras que si lo hace en la ΓY (eje b). Esto se debe a que la interacción de las cadenas (Mo₄O₂₁) de octaedros adyacentes a lo dirección ΓZ es muy débil, mientras que la interacción a lo largo de la dirección ΓY es mucho mas fuerte. Esto es lo que le confiere a esta banda su carácter unidimensional.

Por otro lado las **bandas e_1 y e_2** , de carácter **orbital π** , se forman a partir de combinaciones de los orbitales d_{xz} y d_{yz} . Estas dos bandas tienen un origen común en una misma banda degenerada que se desdobra al introducir las distorsiones que se producen en los octaedros, principalmente en rotaciones en torno al eje de los mismos. Estas bandan tienen un marcado carácter bidimensional ya que dispersan a lo largo de las dos direcciones de alta simetría, ΓY y ΓZ .

- Superficie de Fermi y modelo de encaje escondido

Las SF calculadas para un bloque Mo₆O₂₂ y correspondiente a cada una de las tres bandas parcialmente llenas se muestran en la figura 4.11. La figura 4.11.a corresponde a la banda unidimensional a , mientras que la 4.11.b y la 4.11.c corresponden a las bandas e_1 y e_2 respectivamente.

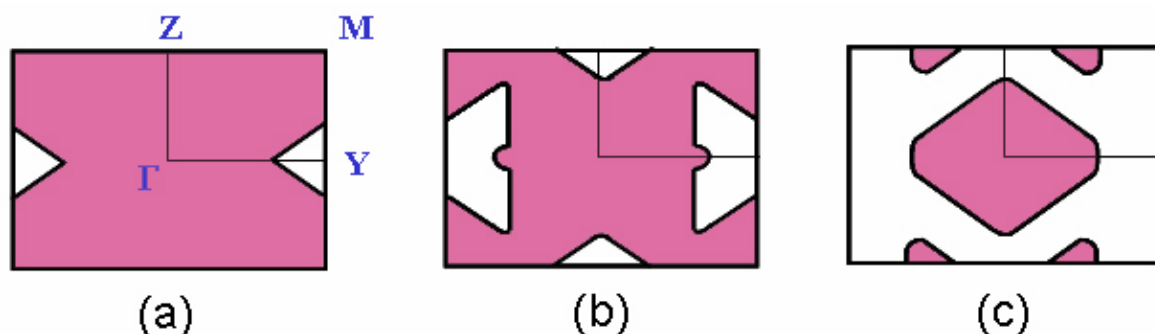


Figura 4.11. Superficies de Fermi correspondientes a las bandas a (a), e_1 (b) y e_2 (c). (Zonas sombreadas para los electrones)

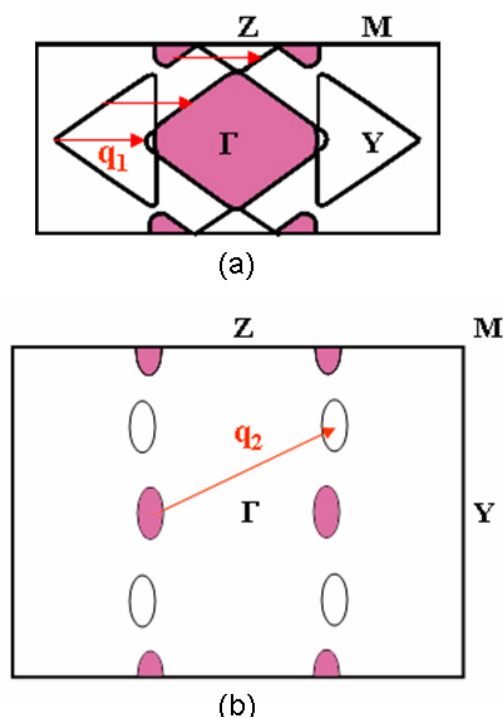


Figura 4.12. Superficie de Fermi en el esquema extendido de zonas de Brillouin [12]. Las zonas violetas corresponden a los electrones, mientras que las blancas representan los huecos. a) Para $T > T_{c1}$ b) Superficie de Fermi propuesta tras la primera transición de fase $T_{c1} > T > T_{c2}$ [20].

Dichas superficies pueden combinarse en un esquema de zona extendida 4.12.a. Las características más remarcables de estas superficies, son, por un lado, que estas presentan formas cerradas, poniendo de manifiesto su carácter 2D, y también podemos notar que tanto electrones como huecos contribuyen a la conducción del material. El vector de encaje propuesto a la vista de semejante topología para la SF para la primera transición de fase se encuentra igualmente marcado cuyo valor viene dado por de $q_1 = 2k_{FI} \approx (0, 0.25b^*, 0)$, estando su valor bastante próximo al vector de onda para el que se encontraban las reflexiones satélites en el patrón de LEED, figura 4.4 ($\sim 0.23 b^*$).

Tras la primera transición de fase se destruyen las zonas de la SF encajadas tras la apertura de los gaps correspondientes al nivel de Fermi. En nuestro caso tras esta transición formarán la SF pequeños cilindros de electrones o huecos, los cuales corresponden a las zonas no encajadas de la SF proveniente de la banda unidimensional a . De esta forma, se puede sugerir un segundo vector de encaje cuya dirección viene dada por estos pequeños cilindros,

como se indica en la figura 4.12.b. Dicho vector estaría de acuerdo con los vectores propuestos para la segunda transición de fase obtenidos a partir de medidas de difracción de rayos X [9, 16]. Igualmente la SF remanente tras la primera transición de ODC sería coherente con los fenómenos de efecto Hall Cuántico que se han encontrado a muy baja temperatura. Tras la segunda transición de fase quedarían cilindros aún más pequeños de electrones que no hubieran sido encajados, los cuales estarían en el origen de dicho efecto.

Por otro lado tal superficie de Fermi puede verse como la formada a partir de tres bandas unidimensionales, las cuales corren a lo largo de las direcciones b , $b+c$, $b-c$. En la figura 4.13 se han representado las tres SF asociadas a cadenas “escondidas” 1D que se extienden a lo largo de estas direcciones en a), b) y c) respectivamente, mostrándose las 3 combinadas en la figura 4.13.d. El vector de encaje propuesto y que presentaría un gran acuerdo con las medidas de difracción está indicado en la figura 4.13.d como q_1 . Así pues, la estructura electrónica de las fases Magneli puede verse descrita como la formada por tres cadenas 1D “escondidas”, estando esta unidimensionalidad en el origen de las inestabilidades electrónicas presentadas.

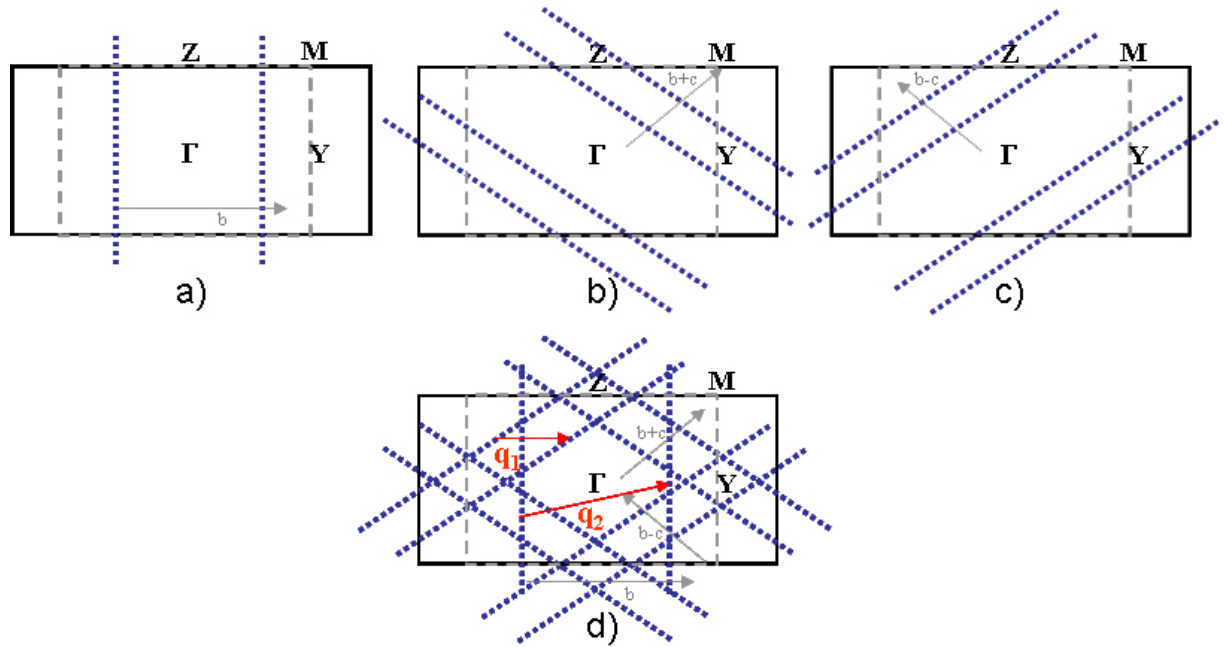


Figura 4.13. Descomposición de la SF combinada de la figura 4.12 en tres SF 1D “escondidas” asociadas a cadenas que se extienden a lo largo de las direcciones (a) b ; (b) $b+c$; (c) $b-c$; y combinadas en (d). El rectángulo discontinuo en gris indica la primera zona de Brillouin.

La estructura de la SF descompuesta en tres hojas 1D puede visualizarse a partir de la estructura cristalina del compuesto. En la figura 4.15 se muestra en la parte izquierda una proyección en el plano ac de la de la estructura cristalina del $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. El plano de *exfoliación* o *clivaje*¹⁶ se indica con una línea naranja sobre dicha estructura sobre la capa de tetraedros. Una proyección del plano bc se ha indicado en la parte derecha de la figura. En realidad dicho plano resultaría extremadamente complejo. En la figura 4.14 se muestra la proyección del plano bc de la figura 4.1.

¹⁶ Traducción del inglés “*cleavage plane*”. En ocasiones se usará el término “clivaje” ya que es el usualmente utilizado.

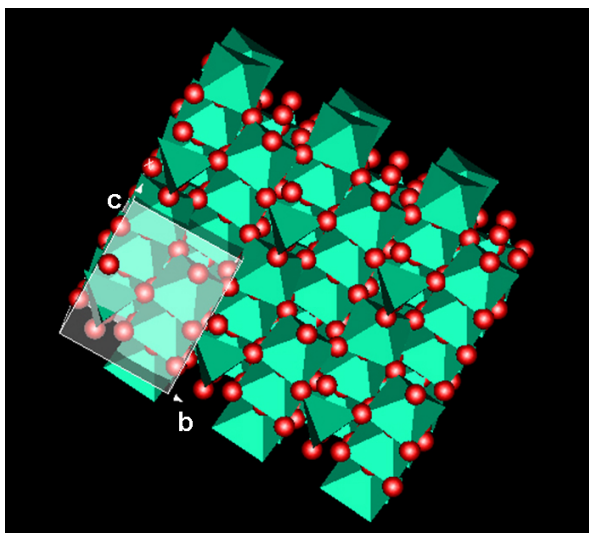


Figura 4.14. Proyección del plano bc del $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Sin embargo, desde el punto de vista electrónico hemos visto que tan solo los octaedros MoO_6 interiores contribuyen a la conducción. De esta forma podemos simplificar dicho plano obviando tanto los octaedros exteriores al bloque Mo_6O_{22} como los tetraedros, es decir, proyectamos tan solo la estructura Mo_4O_{16} que es la que se indica por la línea discontinua naranja, que además como vimos era la base para el cálculo de la estructura electrónica.

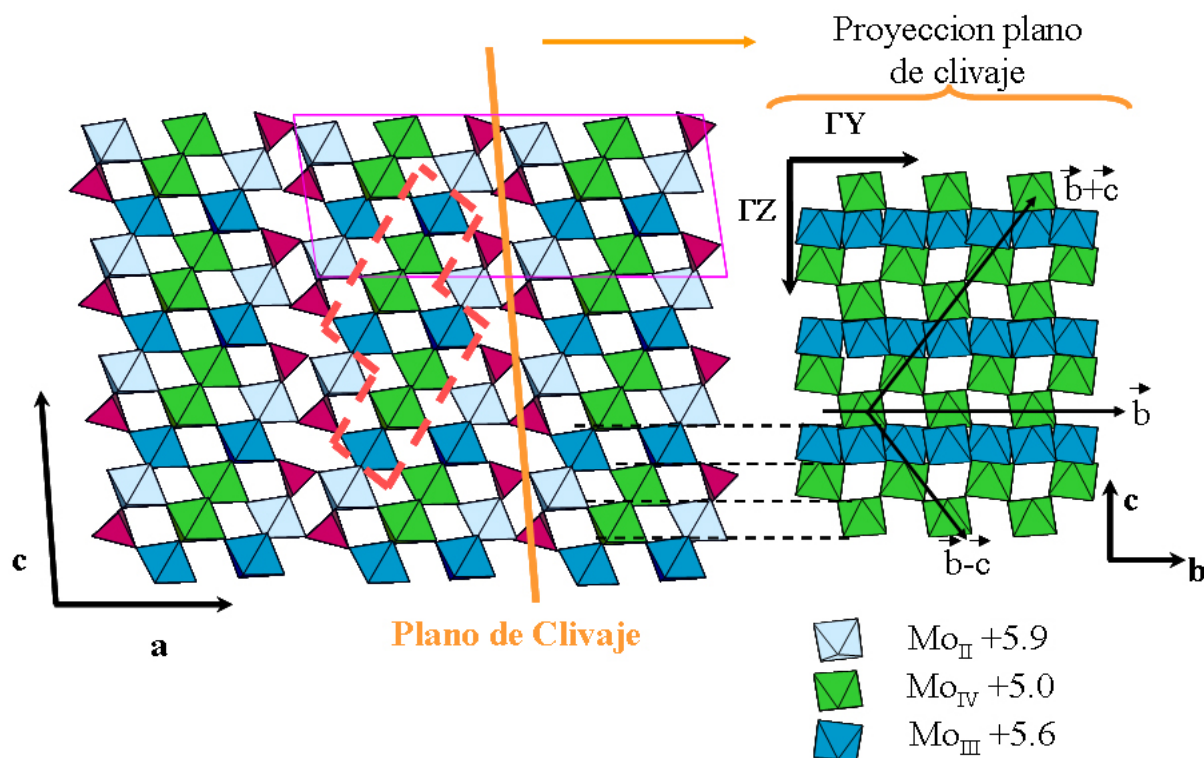


Figura 4.15. Proyección simplificada del plano de “clivaje”.

A partir de esta estructura podemos distinguir tres tipos de cadenas en zig-zag a lo largo de las direcciones b , $b+c$ y $b-c$ las cuales son las responsables de las tres hojas 1D encontradas para la SF, indicadas en la figura 4.15. Podemos decir pues, que la conducción se va a realizar a lo largo de estas tres cadenas, de alguna forma, “escondidas”.

Hasta el momento los estudios realizados con respecto a la estructura electrónica de bandas de este compuesto se basaban en métodos indirectos, tales como reflectancia óptica polarizada [25], los cuales toman como referencia los cálculos teóricos de Canadell. Sin embargo hasta el momento no se han realizado estudios con métodos más directos para la medida de la dispersión de bandas tales como la fotoemisión resuelta en ángulo, como las que se presentan en este informe.

Con respecto a la superficie de Fermi se han realizado trabajos a baja temperatura mediante el efecto de oscilaciones Shubnikov-de-Hass [26], los cuales muestran una superficie de Fermi que concuerda con la propuesta en la figura 4.12.b.

4.4. Resultados Experimentales.

Las muestras utilizadas consisten en monocristales los cuales fueron crecidos mediante transporte en fase vapor de polvo, usando TeCl₄ como agente de transporte [27]. Los monocristales presentan un tamaño típico de $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$. El clivaje o separación entre capas se realiza en ultra alto vacío en la cámara de preparación. La presión base tanto para las cámaras de preparación como para la cámara principal es de 1.10^{-10} mbars. Comparando a los bronce púrpura estudiados en el capítulo V, el η -Mo₄O₁₁ resulta mucho más difícil de clivar, presentando un mayor enlace entre capas que el compuesto KMo₆O₁₇. Dicha separación se produce a lo largo de los planos de tetraedros MoO₄ (figura 4.15). Para realizar este proceso, se arranca un pequeño capuchón inicialmente pegado a la superficie de la muestra con un pegamento de ultra-alto vacío. La orientación de los monocristales se realiza de una forma muy similar a la descrita en mayor detalle en el capítulo V para los bronce púrpura de potasio. Mediante un espectro azimutal tomado a una energía $h\nu = 500 \text{ eV}$ se determinan las direcciones de alta simetría propias del sistema. Posteriormente, seleccionando una de las direcciones, se realiza un espectro polar al nivel de Fermi. De esta forma la normal a la muestra se encuentra en el punto medio entre los dos picos resultantes del espectro.

En la figura 4.16 se representan las medidas de la banda de valencia para emisión normal a diferentes energías de fotón, desde 32 eV hasta 63 eV. En particular se encuentra que el espectro más favorable se obtiene para una energía del haz de fotones de 34 eV, energía para la cual se realizaron los experimentos de fotoemisión cuyos resultados se muestran en este capítulo. En este espectro, resaltado en azul se observa las dos estructuras diferentes para la banda de valencia, procedente de la hibridación de los orbitales 4d de los Mo con los O 2p, y la banda de conducción formada a partir de los electrones de conducción 4d de los Mo.

El incremento remarcable de intensidad en el espectro obtenido para una energía de fotón $h\nu = 34 \text{ eV}$ con respecto al resto de energías del haz se debe a que la sección eficaz de fotoionización para el Mo presenta un máximo alrededor de esta energía, por lo que los estados derivados del Mo4d se determinan con mayor facilidad.

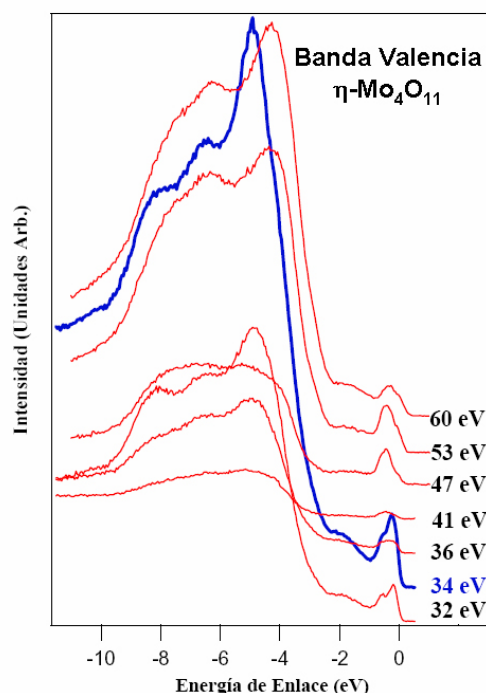


Figura 4.16. Dependencia con la energía de fotones en los espectros de la banda de valencia del η - Mo_4O_{11} .

4.4.1. Determinación de la dispersión de bandas.

La estructura electrónica de bandas en la zona más cercana al nivel de Fermi para el η - Mo_4O_{11} ha sido determinada a lo largo de las dos direcciones de alta simetría del compuesto ΓZ y ΓY . A continuación se exponen los principales resultados obtenidos, discutiendo tanto la dispersión y simetría de los estados detectados, la influencia del ángulo de incidencia del haz de fotones, o las peculiaridades que los espectros de fotoemisión nos muestran.

En los espectros de fotoemisión que aquí se muestran se les ha sustraído el fondo *Shirley* [28] el cual proviene de la dispersión inelástica de electrones, con el objetivo de ganar en resolución y en contraste para las bandas de energía.

En la figura 4.17 a) y b) se han representado las medidas experimentales de **dispersión de bandas** a lo largo de la **dirección ΓZ** tanto en geometría de detección par como impar. Las curvas de distribución en energía (CDEs) para ambas detecciones se muestran en los paneles a) y b), y la representación 2D de la dispersión de bandas se muestran en los paneles c) y d) respectivamente. La aceptación angular polar de detección era de 0.5° en el caso del modo de detección par, mientras que era de 1° para el caso de detección impar, lo cual para una energía del fotón $h\nu = 34$ eV nos lleva a una resolución experimental en el momento de $\Delta k_{\parallel} = \pm 0.04 \text{ \AA}^{-1}$, que corresponde a un 8% de la ZB en esta dirección.

Sobreimpuestas al diagrama de dispersión en los paneles c) y d) de la figura 4.17, así como en las sucesivas bandas experimentales que se presenten, se muestran los cálculos teóricos de las bandas por ligaduras fuertes mostradas en la figura 4.10 [10]. En general estos cálculos teóricos realizados tanto para las fases Magneli, como para una amplia gama de compuestos de bronce de Mo o W [12], subestimaban la energía de enlace en un factor entre 2 y 3 de las bandas más próximas al nivel de Fermi con respecto a las bandas experimentales

obtenidas por fotoemisión [29, 30]. Cálculos más recientes basados en primeros principios, sin embargo, consiguen subsanar esta deficiencia, como queda puesto de manifiesto en los cálculos reportados sobre el bronce azul de potasio $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [31]. Con el objetivo de comparar los cálculos teóricos con los resultados experimentales las bandas teóricas incluidas en las figuras fueron multiplicadas por un factor ~ 1.86 . Un tratamiento similar se realiza en el capítulo V para el bronce púrpura de potasio, o se realizó para los bronces de monofosfatos de Tungsteno [30]. Este valor fue tomado de forma que la banda no dispersiva a tanto teórica como experimental en la dirección $\overline{\Gamma Z}$ coincidan.

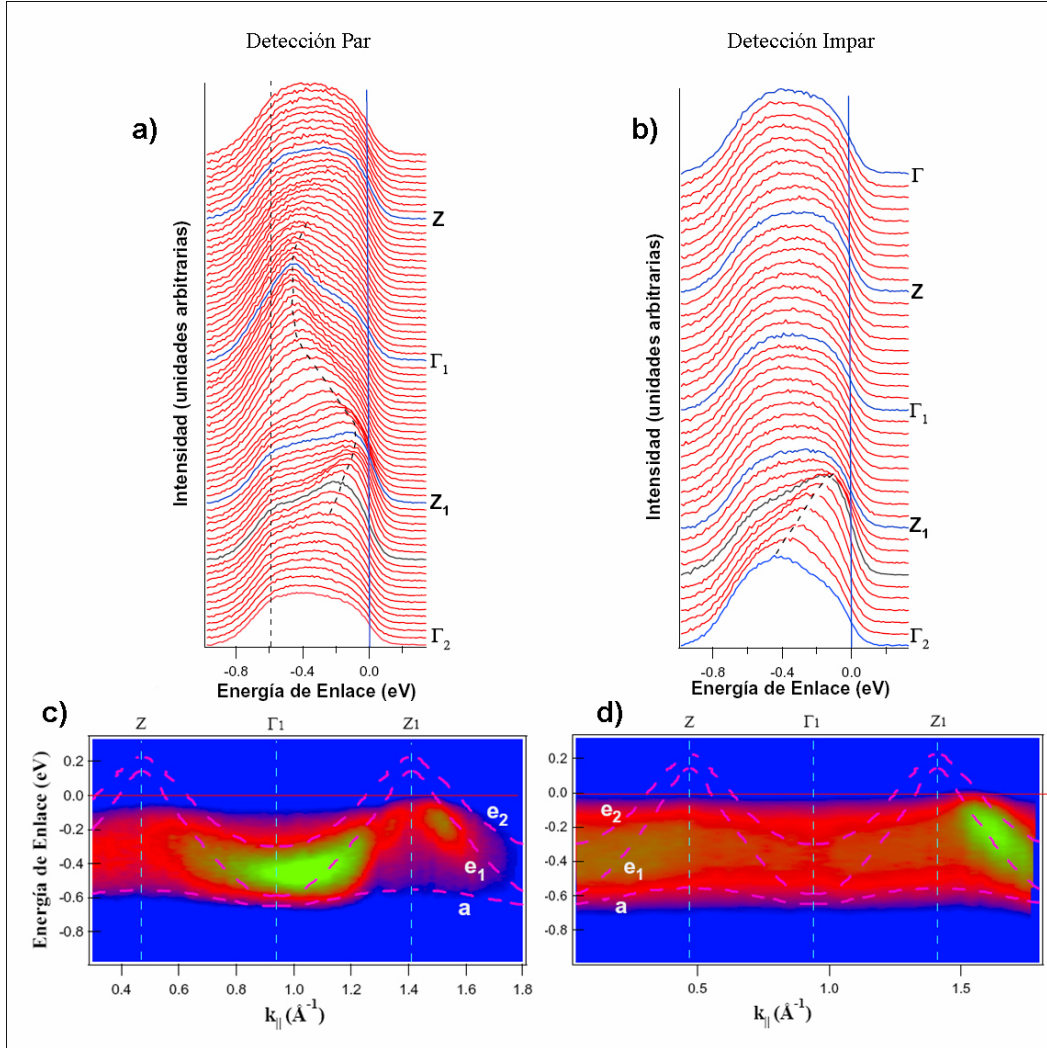


Figura 4.17. a) y c) CDEs experimentales a lo largo de $\overline{\Gamma Z}$ con geometría de detección par e impar respectivamente. c) y d) Representación 2D de la dispersión de bandas de las CDEs a) y b) respectivamente. La intensidad varía siguiendo una escala azul-rojo-verde.

Un primer análisis a simple vista de las CDEs mostradas en la figura 4.17 nos revela interesantes conclusiones. En primer lugar encontramos, que a diferencia de lo que se encuentra en compuestos conductores tanto orgánicos como inorgánicos de estructura cuasi-1D para los que la intensidad al nivel de Fermi era anormalmente baja [17, 32, 33], existe una intensidad finita al nivel de Fermi para el η - Mo_4O_{11} . Por otro lado se encuentra que las características de fotoemisión son extremadamente anchas. Este comportamiento es usual en este tipo de materiales, como se analizará ampliamente en el capítulo V para el bronce

púrpura de potasio. Existen varios efectos que contribuyen al ensanchamiento de los picos de fotoemisión tales como las interacciones electrón-electrón, electrón-fonón o a la dispersión provocada por defectos o impurezas.

La excepcional anchura de los picos de fotoemisión hace especialmente difícil la discriminación entre los distintos estados particulares. Por esta razón se aprovechó la posibilidad que ofrece el sistema experimental de realizar medidas en ambos sistemas de detección con el objetivo de intentar resolver los estados correspondientes a las bandas *a*, *e_I* y *e₂*. Para ello es necesario que el plano de detección sea un plano especular de la muestra. De la figura 4.15 se deduce que el plano perpendicular a la superficie de la muestra que contiene la dirección $\bar{\Gamma}\bar{Z}$ es el único plano especular “verdadero” de la misma. De esta forma podemos esperar que las reglas de selección se cumplan a lo largo de esta dirección.

Como se analizó previamente el carácter de las bandas de conducción proviene de los orbitales t_{2g} parcialmente llenos y que básicamente las bandas que cruzan el nivel de Fermi para el η -Mo₄O₁₁ son las que se deducen a partir de la superficie simplificada Mo₄O₁₆ (figura 4.2). De esta forma, y con objeto de conocer la simetría de las bandas, en la figura 4.18 se ha representado la configuración de las tres bandas en el punto Γ [10] en la superficie simplificada Mo₄O₁₆ y se ha analizado su simetría con respecto al plano especular que coincide con el plano de detección. La banda *a* tiene carácter orbital d_{xy} . Debido a que en los cálculos teóricos para la superficie simplificada la banda *e* inicialmente está degenerada, no se conoce exactamente cual de las dos configuraciones pertenece a una u otra banda, es decir la *e_I* o *e₂*. De esta forma elegimos la notación de nombrar a la banda de carácter orbital d_{xz} como la banda *e_A*, mientras que la banda de carácter orbital en el punto Γ d_{yz} la denominaremos *e_B*.

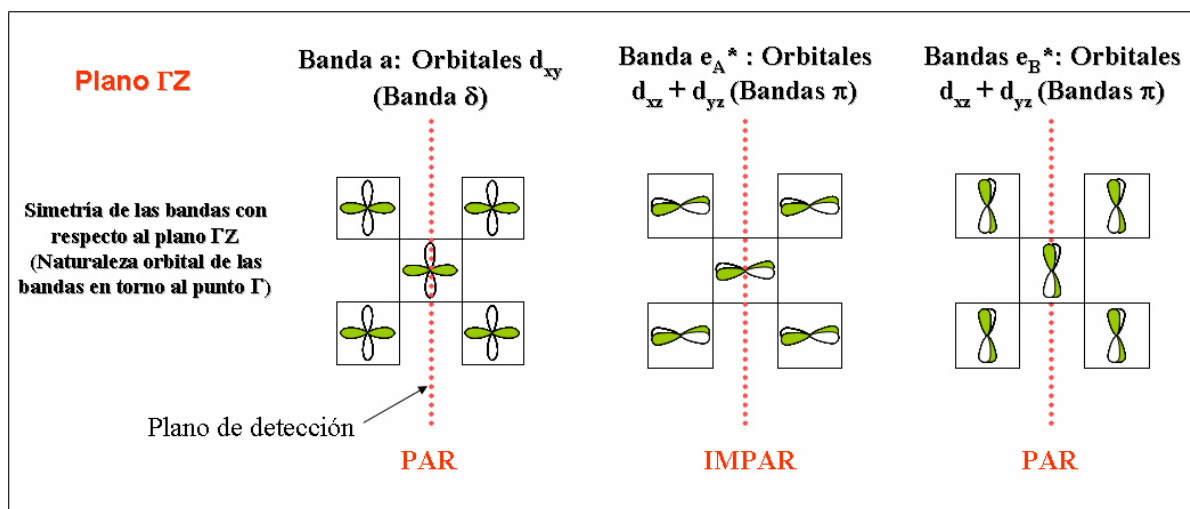


Figura 4.18. Naturaleza orbital de las bandas en el punto Γ en una superficie Mo₄O₁₆ como la mostrada en la figura 4.2. Simetría de las mismas con respecto al plano perpendicular que contiene a la dirección ΓZ (plano especular de la muestra)

Según encontramos en la figura 4.17.a para el modo de detección *par* se encuentra una banda no dispersiva a una energía de enlace alrededor de 0.52 eV, y una banda dispersiva que cruza el nivel de Fermi cerca del punto Z_1 (indicadas ambas en las CDE con líneas punteadas), que de acuerdo a la figura 4.18 aplicando las reglas de selección podemos identificar con las bandas *a* y la banda *e_B*. Por el contrario, en el modo de detección *impar* tan

solo encontramos una banda dispersiva, la cual, de acuerdo a las reglas de selección puede asignarse a la banda e_A .

Realizando cortes al nivel de Fermi a la derecha del punto Z_1 podemos identificar el punto de corte de cada una de las bandas de simetría par e impar. Ambos cortes aparecen representados en la figura 4.19. La banda con simetría impar, e_A corta el nivel de Fermi para 1.54 \AA^{-1} , mientras que para la banda con simetría par e_B el punto de corte con el nivel de Fermi se sitúa en 1.41 \AA^{-1} . De esta forma y tal y como se muestra en la figura 4.19 quedarían las tres bandas predichas por la teoría identificadas, siendo las bandas a y e_1 las detectadas con geometría par, y la banda dispersiva e_2 la detectada en geometría impar.

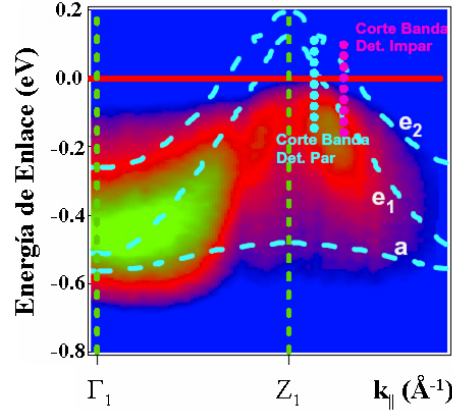


Figura 4.19. Cortes de las bandas dispersivas detectadas en modo par e impar en torno al punto Z_1

Igualmente se realizaron medidas en las que el ángulo de incidencia del haz con respecto a la normal de la muestra variaba, con objeto de conocer la influencia en los espectros de fotoemisión. Para ello se realizaron medidas en dos configuraciones diferentes. En la llamada *polarización-S* el haz de fotones forma un ángulo muy pequeño con respecto a la normal de la muestra, es decir, incide de forma casi perpendicular al plano de la muestra siendo el vector polarización de la luz paralelo a la superficie. De esta forma y de acuerdo a las ecuaciones 2.6 y 2.8 que describen la intensidad de fotoemisión y el elemento de matriz se esperará que los estados iniciales que contribuirán en mayor medida al elemento de matriz de fotoemisión serán aquellos cuya simetría esté en el plano de la muestra (p. ej. orbitales s , p_x , d_{xy} etc.). En el caso de la llamada *polarización-P* el haz de fotones forma un ángulo casi recto con respecto a la normal a la superficie de la muestra, de forma que la incidencia es prácticamente rasante y el vector polarización de la luz prácticamente normal a la superficie, con lo cual los estados iniciales cuya contribución sería más importante en el elemento de matriz de fotoemisión corresponderían a los orbitales con simetría normal a la muestra (p. ej. p_z , $d_{3z^2-r^2}$...)

Sin embargo existen varios factores que contribuyen a que el estudio de tales configuraciones no nos permita la aplicación de una regla sencilla para conocer como la naturaleza orbital de los estados iniciales va a contribuir en una u otra configuración experimental. En primer lugar tenemos la complicada geometría de los bronce de Mo en general y de la fase Magneli η -Mo₄O₁₁ en particular que hacen en extremo difícil conocer como va a influir la incidencia del haz en los espectros de fotoemisión. Entrando más en detalle en esta geometría, los octaedros no solo están distorsionados [8] (parte de esta distorsión se manifiesta en las rotaciones de unos respecto a otros en la figura 4.15 derecha) sino que estos están ligeramente inclinados con respecto al plano de la muestra (ver figura 4.20). De esta forma, orbitales que, en una aproximación sencilla, se encontrarían paralelos o

perpendiculares al vector polarización de la luz \vec{A} , en el caso real forman ángulos intermedios. En segundo lugar tenemos que el haz incidente no es estrictamente normal o paralelo a la muestra. En el caso de la polarización-S forma un ángulo de 24° con respecto a la normal, mientras que para la configuración en polarización-P el ángulo es de 77.5° . Todo lo cual contribuye a que el vector polarización de la luz \vec{A} tenga componentes no nulas en las direcciones diferentes a las preferenciales, con lo cual habrá contribuciones de todos los estados iniciales. Aparte, la inclinación de los octaedros con respecto al plano de la muestra, provoca que las componentes del vector polarización de la luz paralelas al plano de la base del octaedro MoO_6 y perpendicular al mismo varíen con respecto a las que tendrían lugar con respecto al plano de la muestra. Finalmente, la complejidad de un análisis similar reside en la simetría de las bandas e inicialmente degenerada, que se basa en combinaciones lineales de orbitales d_{xz} y d_{yz} (cuya configuración en el punto Γ se mostraba en la figura 4.18). Sin embargo la naturaleza orbital en los puntos Z o Y cada banda tiene contribución de ambos orbitales [10, 12]. La complejidad de esta configuración experimental se ha tratado de ilustrar en la figura 4.20 con una representación esquemática para una de las orientaciones posibles en el caso de un experimento de *polarización-S*.

Así pues, se intentó realizar un análisis cualitativo teniendo en cuenta en lo posible todos estos factores para comprender la dependencia que se observaba para las diferentes configuraciones experimentales, sin embargo la complejidad de semejante análisis contrastaba con los resultados tan poco concluyentes.

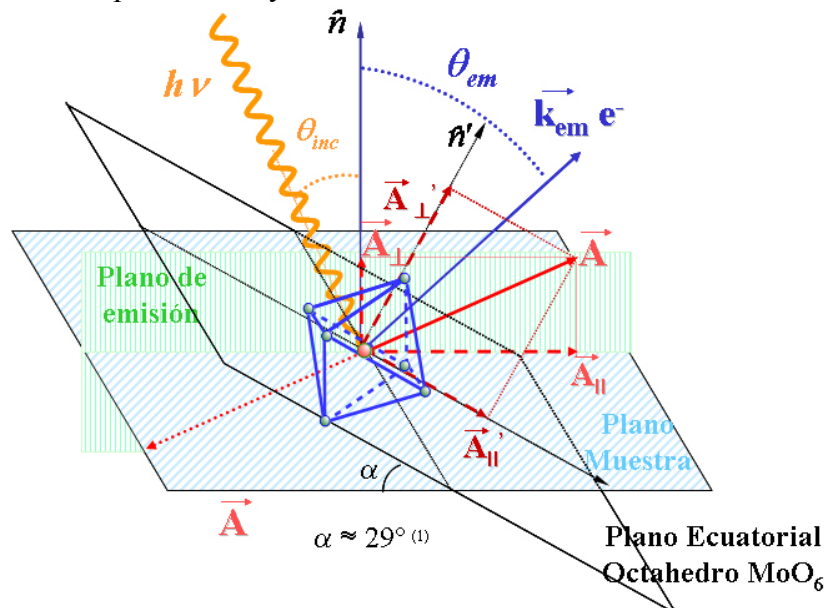


Figura 4.20. Representación esquemática de una de las posibles orientaciones en un experimento con *polarización-S*. $\theta_{inc}=24^\circ$. El vector polarización de la luz \vec{A} se encuentra descompuesto tanto en sus componentes con respecto al plano de la muestra como al plano octaédrico.

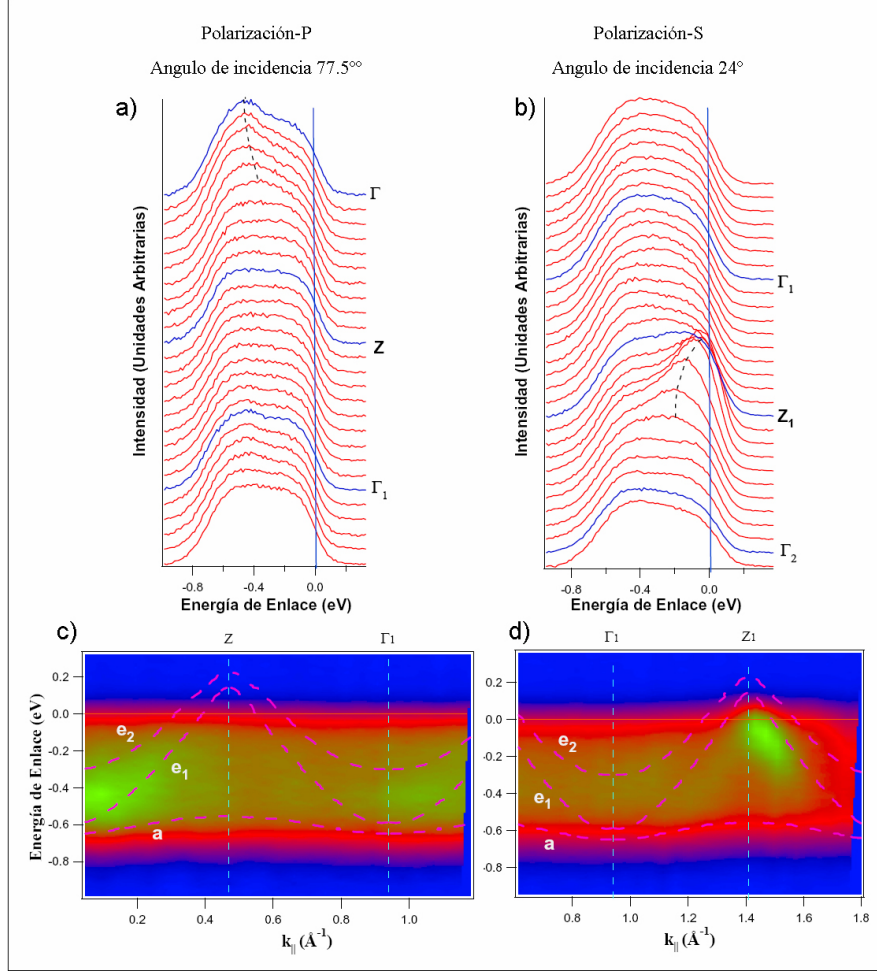


Figura 4.21. CDEs y diagrama de bandas a lo largo de la dirección $\overline{\Gamma Z}$ en configuración de polarización-P y polarización-S.

En la figura 4.21 se han representado las CDE y los diagramas de bandas bidimensionales correspondientes a las medidas en modo de detección par y en configuración de polarización-P y polarización-S a lo largo de la dirección $\overline{\Gamma Z}$. Se encuentra que en el caso de la polarización-S la intensidad de la banda dispersiva que cruza el nivel de Fermi cerca de Z_1 se ve particularmente incrementada. Por el contrario, en el caso de polarización-P, los estados iniciales que parecen cobrar importancia son los que se encuentran centrados en el punto Γ .

Las medidas de dispersión de bandas a lo largo de la **dirección $\overline{\Gamma Y}$** en geometría de detección par e impar se muestran en la figura 4.22. Las reglas de selección que se cumplían razonablemente bien en el caso de la dispersión $\overline{\Gamma Z}$ dejan de cumplirse en el caso de la dirección $\overline{\Gamma Y}$.

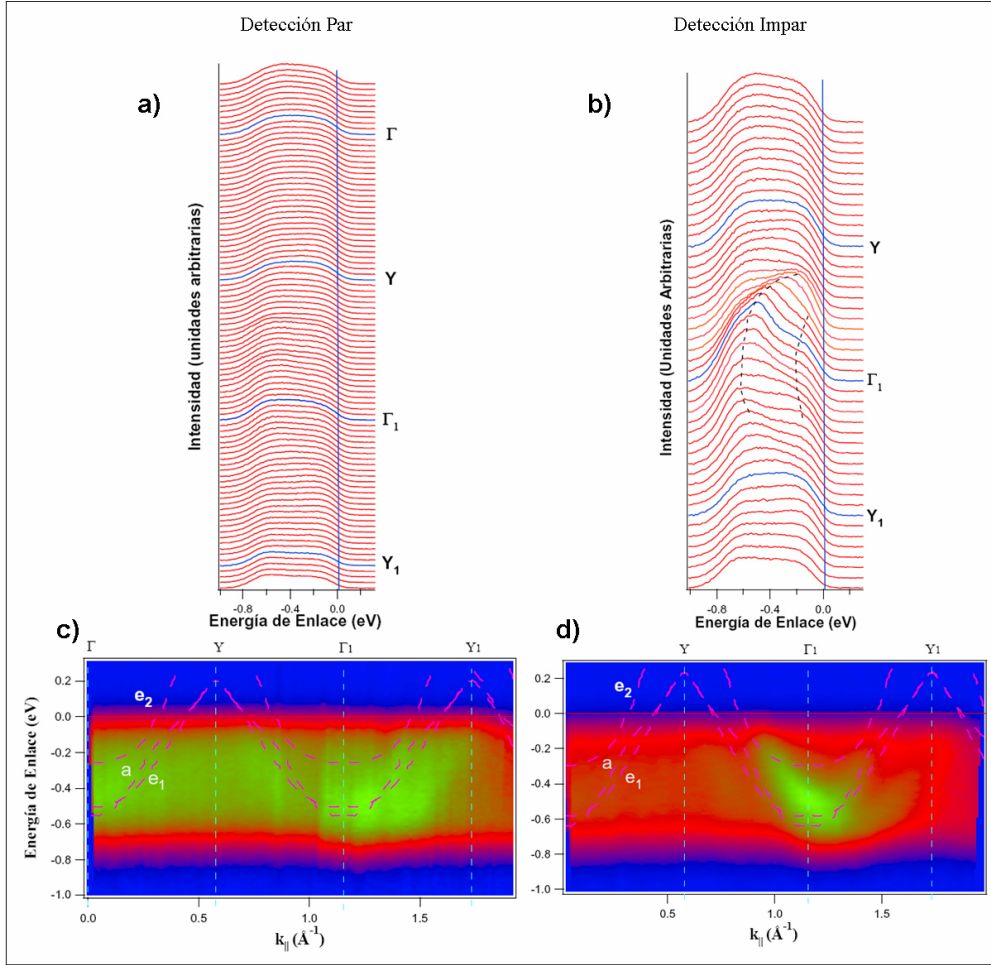


Figura 4.22. a) y c) CDEs experimentales a lo largo de $\overline{\Gamma Y}$ con geometría de detección par e impar respectivamente. c) y d) Representación 2D de la dispersión de bandas de las CDEs a) y b) respectivamente. La intensidad varía siguiendo una escala azul-rojo-verde.

Principalmente es debido a que no existe ningún plano de detección a lo largo de la dirección ΓY que sea puramente un plano especular de la muestra. Sin embargo, la proyección del volumen en la superficie tiene un plano especular adicional en el plano perpendicular a la superficie que contiene la dirección ΓY , al que podemos llamar *pseudo-especular*. De esta forma se esperaría una reducción de la intensidad de fotoemisión procedente de los orbitales con simetría no adecuada. Las mismas reglas de selección se aplicaban en el caso de muestras de $(\text{PO}_4)(\text{WO}_3)_8$, las cuales funcionaban muy bien para explicar la dispersión de bandas en los distintos sistemas de detección a lo largo de sus direcciones de alta simetría [30], para las cuales el cálculo de sus bandas teóricas tiene un origen común con las bandas del $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ y están basadas igualmente en una estructura W_4O_{16} [12, 34].

En la figura 4.23 se encuentra representada la naturaleza orbital de las bandas en el punto Γ y su simetría con respecto al plano perpendicular a la muestra y que contiene la dirección ΓY (plano pseudo-especular).

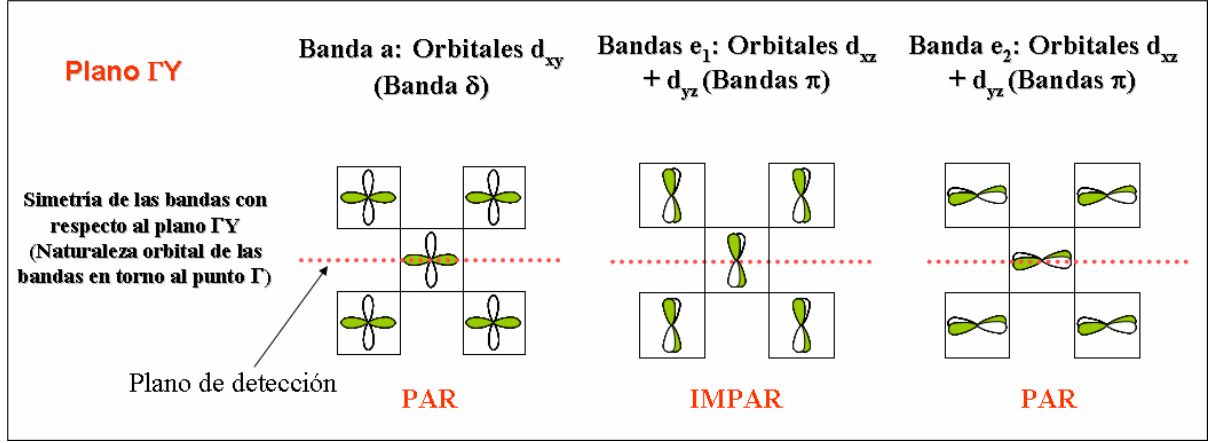


Figura 4.23. Naturaleza orbital de las bandas en el punto Γ en una superficie Mo_4O_{16} . Simetría de las mismas con respecto al plano perpendicular que contiene a la dirección ΓY (plano *pseudo-especular*)

En este caso se esperaría encontrar dos bandas dispersivas en el caso de detección par y tan solo una en el caso de detección impar. Sin embargo esto no sucede. En el modo de detección impar es en el que se encuentran las dos bandas dispersivas centradas en el punto Γ una con intensidad clara que puede corresponder a la banda e_1 , y la otra con una intensidad mucho menor que puede corresponder a la e_2 , con lo que sería compatible con la figura 4.22 y teniendo en cuenta que se trata de un pseudo-plano espejo, con lo que bandas pares podrían aparecer de forma mucho menos intensa en la detección impar.

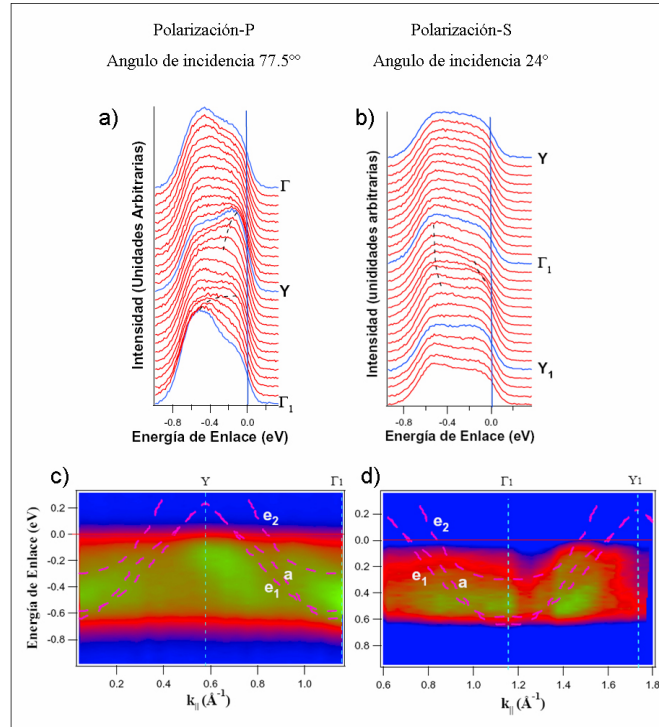


Figura 4.24. Dispersión de bandas en la dirección ΓY en polarización-s y polarización-p

Finalmente en la figura 4.24 se han representado la dispersión de bandas en geometría de detección par, variando el ángulo de incidencia (polarización-p y polarización-s). Mientras que en el caso en el que la incidencia era de 45° como se mostraba en la figura 4.22, apenas se apreciaban rasgos de dispersión de bandas, se aprecia como en el caso de polarización-p sí se

llegan a apreciar dos bandas que parecen dispersar. Tales bandas podrían corresponder a las que según la configuración orbital mostrada en la figura 4.23 corresponderían a las bandas a y e_2 .

Podemos concluir, que se ha realizado una caracterización completa de la estructura electrónica de las bandas de conducción en el compuesto $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. El acuerdo teoría-experimento resulta remarcable, y gracias al uso de las reglas de selección de fotoemisión se ha conseguido resolver por completo las tres bandas predichas por la teoría.

4.4.2. Forma anómala de los espectros de fotoemisión:

Hasta ahora nos hemos centrado en la discusión de la simetría de las bandas, la comparación con los cálculos teóricos y la resolución de las bandas predichas por el modelo teórico de ligaduras fuertes. En este sentido se ha encontrado un acuerdo más que razonable con el modelo teórico, si bien quedan algunas incógnitas pendientes como la discusión de la simetría de los estados en la dispersión ΓY , o la influencia del ángulo de polarización en las bandas.

Por otro lado, el análisis de los espectros hasta ahora mostrado nos lleva a señalar algunos efectos cuanto menos interesantes. En primer lugar se observa un efecto de selección de zonas de Brillouin. Es decir, se observan comportamientos distintos en distintas zonas de Brillouin, que en principio deberían ser equivalentes. Dicho efecto es especialmente apreciable en las bandas a lo largo de la dirección ΓZ , donde, por ejemplo, en la dispersión impar se encuentra una banda de intensidad importante que dispersa hacia Z_1 mientras que en la región cercana a Z no se observa ningún signo distintivo de ninguna banda que disperse.

Un efecto de características similares se observó y se estudió para la banda de valencia de muestras de grafito [35]. En este caso se estudiaba la distribución angular de los fotoelectrones provenientes de la banda de valencia. En el grafito, la mayor parte de los efectos de los elementos de matriz estaban gobernados por la forma de la función de onda del estado inicial. El efecto de selección de zonas de Brillouin aparece en el grafito debido a las interferencias producidas entre la amplitud de los fotoelectrones procedentes de los dos átomos por celda unidad de grafeno. Esto causaba que tanto las bandas σ o π del grafito aparecieran con diferente intensidad, en las que de otro modo serían zonas de Brillouin equivalentes. En nuestro caso, el hecho de tener dos átomos diferentes de Mo que contribuyen a las bandas de conducción, puede estar de nuevo en el origen de tal efecto, junto con posibles interferencias de fotoelectrones excitados entre distintas capas de octaedros.

Otra característica singular que se ha observado, aparte de los efectos de selección de zonas de Brillouin, es la extraña forma de los espectros en zonas en las que la teoría de bandas no predice la existencia de estados, o cuando estos mismos no aparecen por el efecto de selección de zonas reseñado anteriormente. Esto es visible en cualquiera de las dispersiones de bandas mostradas, aunque parece algo más claramente observable en las medidas de dispersión ΓY con respecto a las medidas en la dirección ΓZ .

Una vez que las bandas dispersivas han cruzado el nivel de Fermi, se siguen observando dos estados a energías de ligadura de alrededor 0.55 eV el de energía más baja, y de 0.2 eV el de energía más cercano al nivel de Fermi. Tal efecto ha sido también recientemente encontrado en un trabajo en el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ reciente llevado a cabo por Gweon *et al* [36], y ya se

había puesto de manifiesto en medidas de fotoemisión resuelta en ángulo a lo largo de la dirección MK en el bronce púrpura de Na, o en el superconductor de alta temperatura $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BISCO) a lo largo de la dirección ΓX , como se muestra en la figura 4.25 [37].

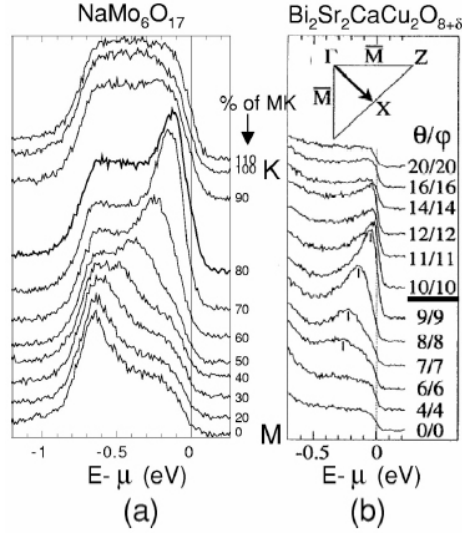


Figura 4.25. Dispersión de bandas en el $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ y BISCO [37].

Esta forma extraña de los espectros no es la única característica anómala que estos compuestos presentan con respecto a la forma de la línea espectral esperada para un compuesto metálico descrito por una teoría de Líquido de Fermi. Otra de ellas se encuentra en la excepcional anchura de los picos de fotoemisión, como se analizó en un primer lugar al comenzar el estudio de la estructura de bandas. Una tercera se desprende del análisis del espectro integrado en ángulo. En realidad, este espectro integrado se ha obtenido sumando todos los espectros obtenidos a lo largo de una de las direcciones de alta simetría. Dicho espectro aparece comparado con el obtenido para el bronce púrpura de potasio en el capítulo V (figura 5.46, sección 5.5.5). Se encuentra que la caída en torno al nivel de Fermi está caracterizada por un exponente α de valor aproximadamente igual al obtenido para el bronce púrpura de Na, $\alpha = 0.3$ [37]. Los trabajos recientes de Gweon et al. indican un valor de 0.2 para este exponente.

En cualquier caso los espectros de fotoemisión integrada nos muestran que el material está lejos de mostrar un borde típico de Fermi, indicando las posibles correlaciones electrónicas, y mostrando posibles signos de fraccionalización de la carga, que respondan a un modelo de separación carga-espín.

En la figura 4.26 se muestra uno de los espectros obtenidos por fotoemisión de la banda de conducción deconvolucionado en tres componentes. Este espectro corresponde a la medida de la dispersión de bandas ΓY en el punto Y con simetría impar (es decir, el espectro superior de la figura 4.22.b). El mejor ajuste del espectro se produce cuando considerando tres componentes como se muestra en la figura, C_1 , C_2 y C_3 a energías de enlace respectivas -0.55, -0.20 y -0.01 eV respectivamente. La componente C_1 corresponde a una gaussiana de anchura a media altura de 0.35 eV, mientras que las C_2 y C_3 poseen una anchura a media altura de 0.20 eV y una componente lorentziana de 0.1 eV cada una.

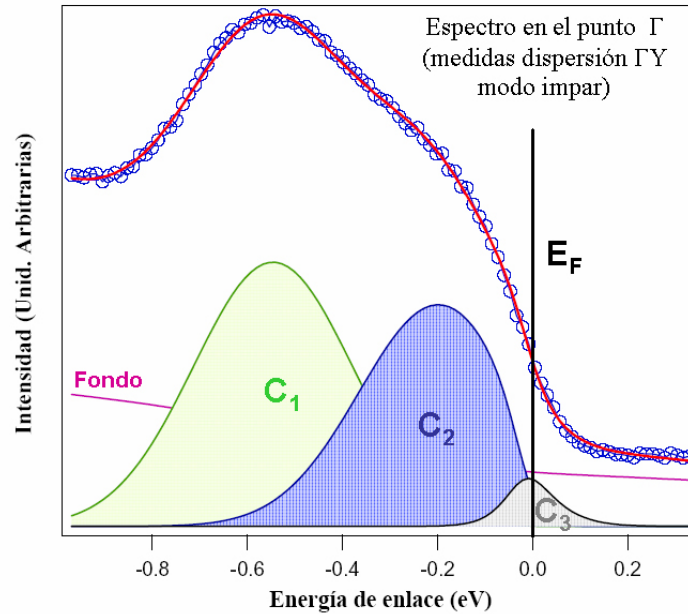


Figura 4.26. Deconvolución del espectro de la banda de conducción.

El hecho de que ambas componentes aparezcan confinadas en lo que es la anchura de la banda de conducción hace descartar efectos de origen extrínseco tales como la dispersión inelástica de fotoelectrones. Igualmente este peso para estos dos estados parece independiente del momento k . Además aparentemente no interacciona con las bandas dispersivas, ni se reduce su amplitud una vez que el pico dispersivo cruza el nivel de Fermi. Estas características hacen descartar un modelo de LF en el que estos estados pudieran tener que ver con la transferencia de peso espectral hacia la parte incoherente de la función espectral [37].

La presencia de defectos y desorden puede estar igualmente en el origen de estos estados localizados. La aparición de esta clase de estados localizados no dispersivos también se ha encontrado recientemente en muestras de grafito pirolítico altamente orientado (*HOPG*) [38, 39]. En este sentido tales estados localizados serían causados por la dispersión elástica de los electrones tanto en sus estados inicial como final de los estados iniciales y finales por inhomogeneidades o desorden [39]. Las dificultades en el *clivaje* de la muestra, así como los estudios de STM que revelan la importancia de defectos en la superficie podrían ir a favor de tal explicación. Otra posibilidad sugerida en el caso del grafito tiene que ver con la transición inelástica en el proceso de fotoemisión, es decir, que no conserva el momento k , mediada por fonones.

Sin embargo existe otro posible escenario propuesto en el caso del bronce púrpura de Na y del BISCO. En este caso el origen de tales efectos podría deberse a la fraccionalización de la carga y que respondieran a un modelo de “*fundido de holones*”¹⁷ del estado inicial. En este sentido las características con peso espectral independientes en k provendría de la dispersión de las ondas de carga provocadas por el desorden de la misma, mientras que las ondas de espín, que son no dispersadas, a causa de que no “ven” dicho desorden de carga, darían lugar a las características dispersivas que dan lugar a los cruces de la SF [37]. Un escenario como éste o similar vendría confirmado por la forma anómala del espectro de fotoemisión integrada en ángulo, cuya caída en torno al nivel de Fermi se caracteriza por el exponente α y donde no se muestra el borde de Fermi típico.

¹⁷ Del inglés “melted-holon”

Podemos notar igualmente que estos dos estados localizados aparecen invariablemente en todas las medidas realizadas a lo largo de las dos direcciones de alta simetría del cristal, si bien, su presencia parece ser ligeramente más reseñable a lo largo de la dirección ΓY . Todas estas medidas fueron realizadas en experimentos diferentes y para *clivajes* distintos de la superficie de fotoemisión. El hecho de que estas características aparezcan invariablemente y en la misma manera (intensidad y energías de enlace similares) en todos estos experimentos hacen pensar en que son una característica inherente al material y podrían inducir más en un modelo como el de *fraccionalización de la carga* expuesto anteriormente. Además, como se explica en detalle en el capítulo V, podemos monitorizar la calidad de la muestra teniendo en cuenta la intensidad que aparece en la zona de los espectros entre la banda de valencia y la banda de conducción en torno a los 2 eV. La aparición de defectos en la muestra da lugar a un incremento en la intensidad en esta zona con el tiempo de exposición al haz. Las medidas eran siempre realizadas teniendo en cuenta que la intensidad en esta zona fuera siempre nula, y en el momento en que la intensidad comenzaba a aumentar, la muestra era sacada del sistema y preparada para un nuevo *clivaje* y otro proceso de medida diferente. También quedaría por explicar la tercera componente, C_3 , que la deconvolución nos muestra muy cercana al nivel de Fermi. Es posible que dicha componente encontrara acomodo dentro del modelo propuesto como proveniente de las excitaciones de espín del sistema.

A la vista de lo expuesto anteriormente y de nuestras medidas nos es imposible decantarnos a favor de una u otra explicación (defectos o separación carga-espín), si bien ambas pueden ser compatibles o complementarias a la hora de explicar la forma anómala de los espectros de fotoemisión en este óxido.

4.4.3. Estudio de la Superficie de Fermi.

La determinación de la SF resulta crucial para la mejor comprensión de la transición de fase a un estado ODC (ver sección 3.2.6). A partir de la topología de la misma se pueden conocer los vectores de encaje, los cuales pueden ser comparados con los vectores q obtenidos por difracción de rayos X o electrones en los que aparecen las súper-reflexiones correspondientes a la modulación del estado de ODC.

En la figura 4.27 se muestra la medida experimental de la SF siguiendo el método descrito en la sección 2.3.6. La SF se midió para una energía del haz de fotones incidentes de 34 eV a temperatura ambiente mediante el modo de detección par. La medida de la SF se realizó barriendo un ángulo polar de 180° y posteriormente fue simetrizada, y representa una proyección paralela, $k_{||}$, 2D de la intensidad de fotoemisión al nivel de Fermi para una gran región del espacio recíproco, llegándose a medir de forma directa en hasta seis zonas de Brillouin diferentes. La intensidad de la imagen, mostrada en escala de colores, fue normalizada con respecto al flujo de fotones.

En la figura 4.27.a aparece la SF experimental donde las líneas azules indican las sucesivas ZBS sobre las cuales se midió la SF. La variación de las intensidades de fotoemisión al nivel de Fermi a lo largo del espacio recíproco barrido tiene que ver con los elementos de matriz de fotoemisión y el efecto de selección de zonas de Brillouin mencionado en la discusión de la estructura de bandas.

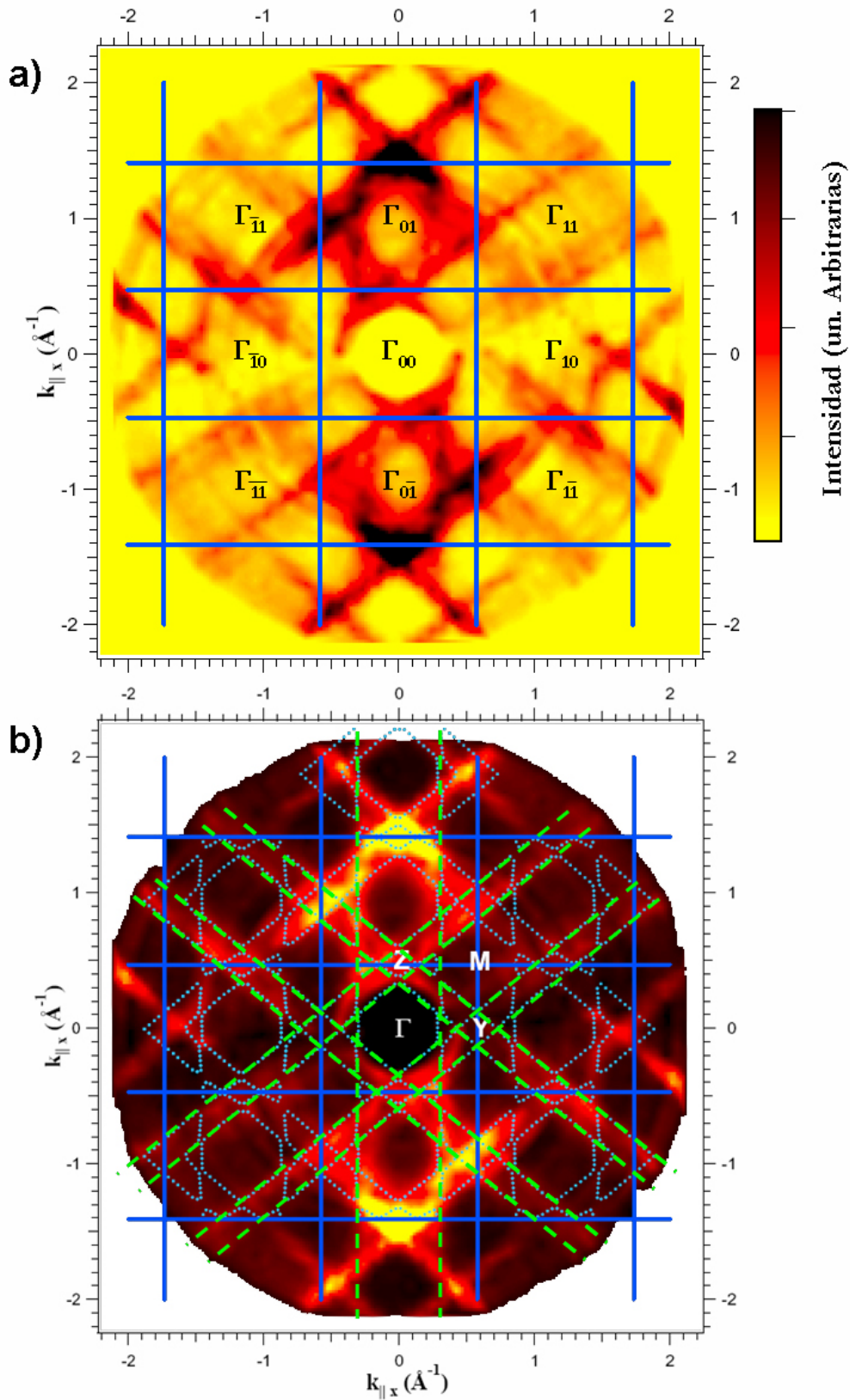


Figura 4.27. a) Superficie de Fermi experimental medida a lo largo de diferentes ZBs. b) SF comparada con los cálculos teóricos de ligaduras fuertes.

Principalmente se aprecian muy claramente las tres SF 1D características expuestas en la figura 4.13, a pesar de las modulaciones en la intensidad. Por un lado encontramos las SF

correspondientes a las bandas unidimensionales que corren a lo largo de las direcciones $\mathbf{b} \pm \mathbf{c}$. Principalmente se encuentra una mejor resolución para estas dos SF 1D en las ZBS laterales, $\Gamma_{\bar{1}1}$, Γ_{11} , $\Gamma_{\bar{2}1}$, Γ_{21} ; mientras que en las zonas centrales, la alta intensidad al nivel de Fermi impide resolver por completo ambas estructuras. La tercera de las SF predichas, es decir aquella que corresponde a las cadenas que se extienden a lo largo de la dirección \mathbf{b} es visible principalmente en la zona central de la imagen Γ_{01} , mientras que apenas es apreciable en las ZBS laterales (aunque una rama es visible entre las zonas $\Gamma_{\bar{1}0}$ y $\Gamma_{\bar{1}1}$).

En la figura 4.27.b se ha superpuesto a la SF experimental los cálculos teóricos obtenidos por ligaduras fuertes presentados en la figura 4.12.a. Dichas superficies se han representado por las líneas discontinuas azul claras, usando el esquema de ZBS extendido. Igualmente superpuesto, en verde se incluyen las tres SF 1D de la figura 4.13 que resultan del modelo de encaje escondido. En general se encuentra que el acuerdo teoría-experimento es bastante bueno en lo que se refiere a la SF, lo cual confirma el modelo de encaje escondido propuesto.

En el caso ideal de cadenas estrictamente 1D la SF se compone de dos hojas exactamente paralelas. Sin embargo en el caso de que existan diferentes cadenas que interaccionan entre sí, esto se refleja en una modulación o curvatura en la SF, provocando que el vector de encaje no sea estrictamente perpendicular a las SF 1D ideales [40]. Tal efecto se ha encontrado en las SF de compuestos cuasi-1D como el bronce púrpura de K [29] o en un caso particular de MPTB [41].

Este efecto estaría en el origen del segundo vector de encaje como se indica en la figura 4.12.b. En la figura 4.28.a se incluya la SF medida en mayor detalle para la ZB Γ_{01} , sobre la cual se han realizado cortes transversales a lo largo de la ZB central y superior. Los cortes se realizaron paralelos a la dirección ΓY , y eran equidistantes de forma consecutiva a lo largo de la dirección ΓZ . En particular, las líneas gruesas de color azul corresponden a los cortes que pasaban por los puntos Γ e Y en primer lugar, y Z y M en segundo lugar. Debido a la alta intensidad de las SF correspondientes a las bandas transversales resulta difícil resolver la SF 1D a lo largo de la dirección \mathbf{b} . Sin embargo podemos encontrar bastante bien esta SF a lo largo de la zona central en torno al punto Γ .

En la figura 4.28.b se han señalado con una línea punteada los máximos de intensidad correspondientes a dicha SF 1D. En particular se encuentra la modulación esperada a lo largo de esta dirección, lo cual es consecuente con los vectores de onda medidos por difracción que tienen en cuenta la modulación estructural tras la segunda transición de fase.

Igualmente, a partir de los cortes mostrados se pueden observar claramente las bandas transversales, que confluyen en el punto Z , para el que la intensidad del cruce de las bandas al nivel de Fermi resulta máxima. Las líneas punteadas indican la “trayectoria” de una de estas hojas de la SF.

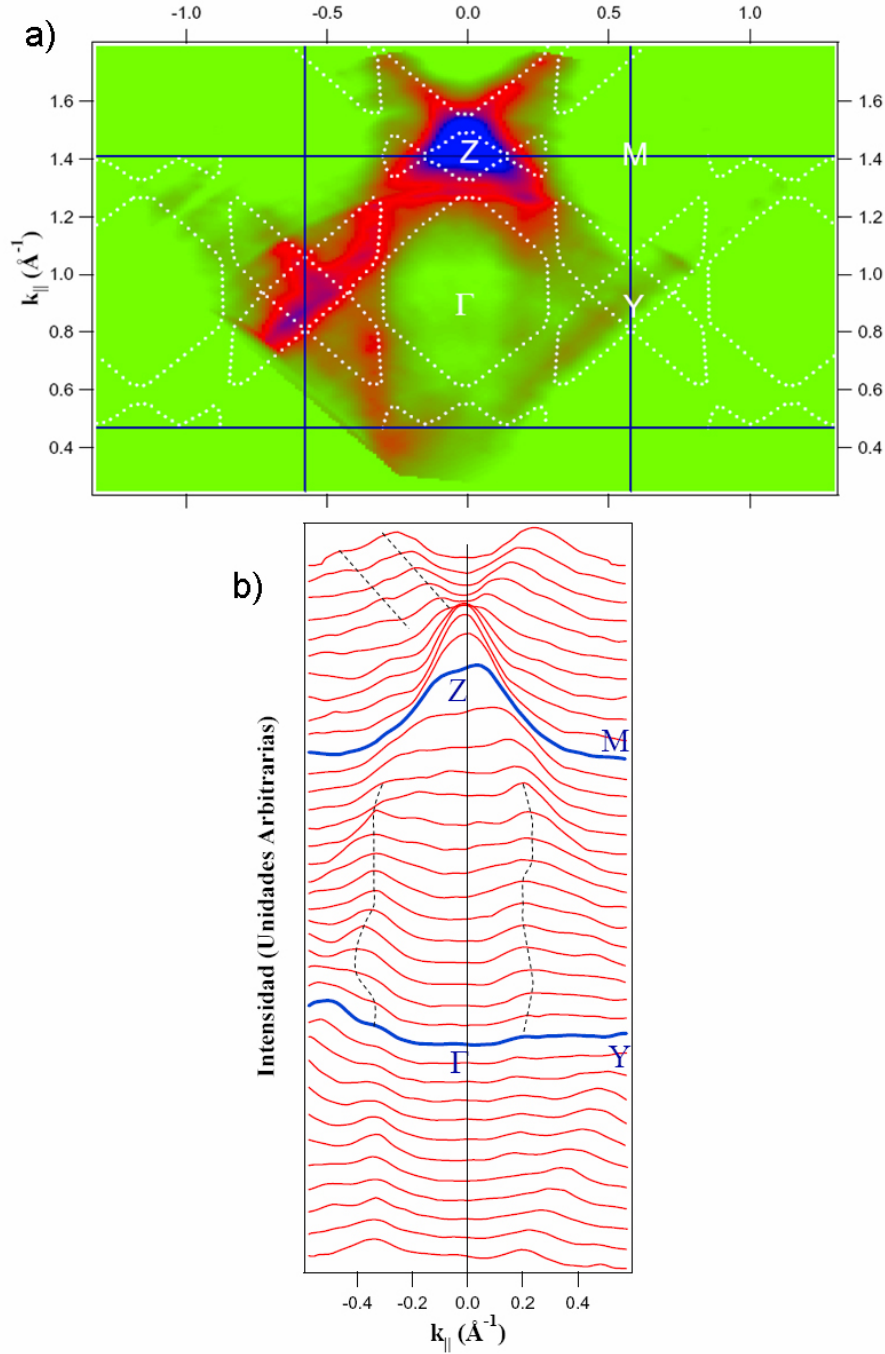


Figura 4.28. a) SF medida en detalle para la ZB Γ_{01} . b) Cortes transversales a lo largo de la dirección ΓY .

4.4.4. Determinación del vector de encaje $\mathbf{q}_1 = 2\mathbf{k}_F$

Con objeto de estimar el vector de encaje correspondiente a la primera transición de ODC se han realizado cortes transversales en diferentes regiones de la SF, en particular en aquellas donde la resolución de las hojas transversales de la SF están mejor resueltas. El vector que se encuentra a partir de las medidas de difracción de rayos X o de electrones libres responde a un valor de $\mathbf{q}_1 = 0.23 \mathbf{b}^*$; el cual tomando unidades de la red recíproca con $\mathbf{b}^* = 1.155 \text{\AA}^{-1}$, puede ser expresado como $\mathbf{q}_1 = 2\mathbf{k}_{FI} = (0, 0.266, 0) \text{\AA}^{-1}$. El cálculo teórico de la SF estimaba este valor del vector de encaje en $0.25 \mathbf{b}^*$, es decir, $\sim 0.29 \text{\AA}^{-1}$.

A partir de la imagen de la SF experimental es posible extraer los valores del módulo de los vectores de encaje. Para ello basta tener en cuenta que, como las zonas de mayor intensidad de la SF corresponden a cruces del nivel de Fermi de distintas bandas, la distancia entre dos de dichos máximos a lo largo de la dirección adecuada nos dará directamente la magnitud del vector de encaje (el doble del vector de Fermi)

Como se explicó sin embargo en la sección 2.3.6 (figura 2.25) la estimación del vector de Fermi k_F tanto para sistemas de banda ancha o banda estrecha, podría hacerse de forma directa midiendo la distancia hasta el punto de corte de la SF, pero sin embargo una estimación más correcta se producía cuando en lugar de la intensidad lo que se consideraba era el gradiente de la intensidad con respecto al vector de onda k [42]. De esta forma, y con el objetivo de estimar el vector de encaje a partir de la SF experimental y de probar la validez de ambos métodos, es decir, midiendo la distancia entre la intensidad entre dos picos, $\omega(k)$, o el gradiente de la misma.

En la figura 4.29 se ha representado el módulo del gradiente bidimensional $|\nabla_k \omega(k)|$ del mapa de intensidades experimental al nivel de Fermi mostrado en la figura 4.27. Las líneas verdes indican los diferentes cortes transversales realizados para estimar el vector de encaje. Los mismos cortes fueron igualmente realizados en el mapa de intensidades al nivel de Fermi, con lo cual la podemos estimar el vector de Fermi por ambos métodos. Uno de estos cortes aparece representado en la figura 4.30. En realidad resulta dificultoso encontrar los cortes adecuados debido a que es difícil encontrar regiones adecuadas en las que tan solo encontremos una de las SF transversales, sin interferencia de alguna de las otras dos.

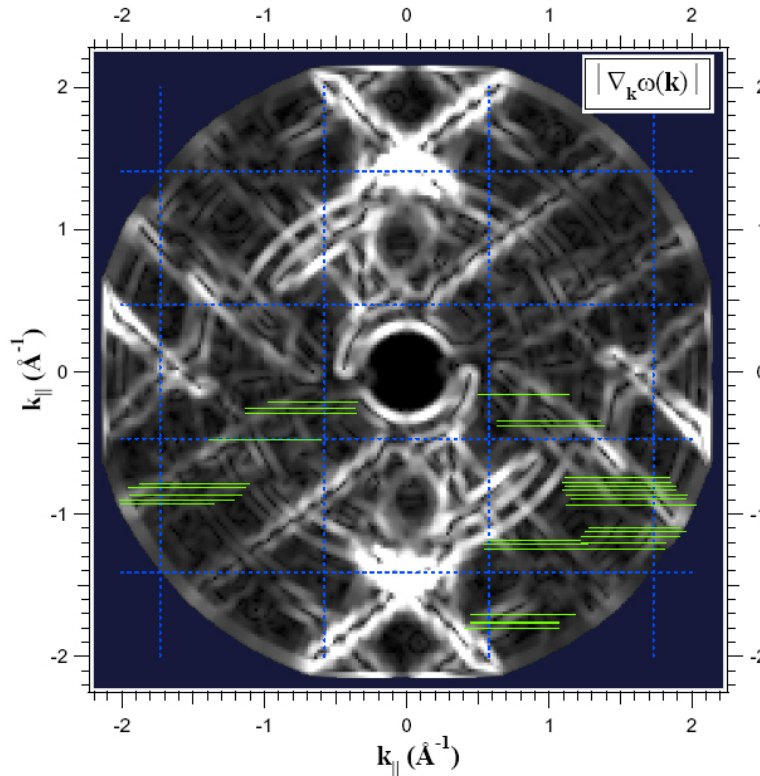


Figura 4.29. Mapa del gradiente bidimensional de las intensidades al nivel de Fermi.

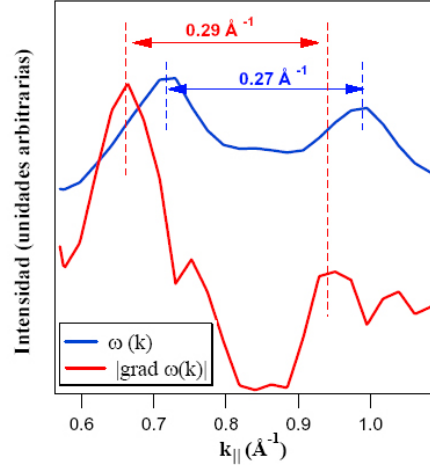


Figura 4.30. Corte al nivel de Fermi. En azul la intensidad, y en rojo el gradiente de la intensidad.

El vector de encaje ha sido estimado a partir de alrededor de 40 cortes transversales, tanto del mapa de intensidades, como del gradiente bidimensional, la mayor parte de ellos en la SF, aunque también en la SF medida en detalle para una de las ZB (figura 4.28.a). A partir de la media estadística de todos estos cortes se obtienen los resultados mostrados en la tabla 4.1.

	$2k_{F1} (\text{\AA}^{-1})$	$2k_{F1} (\text{unid. red recíp.})$
ARPES (cortes Intensidad)	0.27 ± 0.04	0.24 b*
ARPES (cortes grad)	0.28 ± 0.04	0.24 b*
LEED [15]	0.266	0.23 b*
Ligaduras Fuertes [10]	0.29	0.25 b*

Tabla 4.1. Estimación del vector de encaje de la primera transición a ODC comparado con los valores obtenidos por LEED o cálculos teóricos.

Comparando los valores obtenidos, con el valor detectado por difracción de electrones, se encuentra que los valores experimentales obtenidos por fotoemisión mejoran la predicción a partir de los cálculos de ligaduras fuertes de la SF. Si bien, en este caso, el valor dado a partir de los cortes sobre el mapa de intensidades medido directamente de la SF parece dar mejor, que el valor obtenido sobre los cortes en el mapa del gradiente bidimensional.

4.5. Conclusiones.

- En este capítulo se ha estudiado la estructura electrónica mediante ARPES de la fase Magneli ortorrómbica $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ a temperatura ambiente. Se ha estudiado tanto la estructura de bandas cercana al nivel de Fermi, como la SF de este compuesto metálico cuasi-2D perteneciente a la familia de los bronce de Mo y que presenta dos transiciones asociadas a transiciones de ODC a 105 y 30 K respectivamente.
- La estructura electrónica de bandas se midió aprovechando la propiedad particular de la polarización de la radiación sincrotrón que permite la detección de la simetría de los estados, según sea la configuración del sistema experimental par o impar. La estructura electrónica se midió en ambas configuraciones a lo largo de las direcciones de alta simetría del sistema, ΓZ y ΓY . La aplicación de las reglas de selección

funciona especialmente bien en el caso de la dirección ΓZ , lográndose resolver las tres bandas que el modelo de ligaduras fuertes preveía para este compuesto. En el caso de la dirección ΓY , se encontraban igualmente las bandas predichas, sin embargo la aplicación de las reglas de selección en una aproximación como la utilizada no era tan satisfactoria. Igualmente se midieron la estructura de bandas variando el ángulo de incidencia de las bandas, sin embargo la discusión de la simetría orbital de los estados detectados resultaba extremadamente compleja.

- Aparece un efecto singular en la estructura de bandas de selección de zonas de Brillouin debido a los efectos de modulación de la intensidad provocada por los elementos de matriz de fotoemisión. Un efecto similar se encuentra en el grafito.
- Los espectros de fotoemisión presentan características inhabituales en compuestos metálicos que siguen un modelo usual de LF. Por un lado se encuentra una anchura excepcional en los picos de fotoemisión. El espectro de fotoemisión integrada en ángulo presenta una caída exponencial, caracterizada por un exponente $\alpha \sim 0.3$, en lugar de un borde típico de Fermi. Además se encuentran ciertos estados localizados en zonas en las que la teoría de bandas no predice la existencia de estados. Esta forma inusual de los espectros se ha encontrado en compuestos similares (bronce púrpura de Na, BISCO...) y podría ser explicada a partir de un modelo en el que se tenga en cuenta la fraccionalización de la carga (separación carga-espín similar al modelo de líquido de Luttinger). Sin embargo el efecto de la posible dispersión provocada por defectos o desorden debe ser tomada muy en cuenta.
- Respecto a la SF se concluye que los resultados experimentales están de acuerdo con los resultados teóricos obtenidos por el modelo de ligaduras fuertes. Se encuentra que las inestabilidades de ODC están conducidas gracias al efecto de encaje escondido en la SF. En particular se encuentra que la SF está compuesta por tres SF 1D las cuales corresponden a cadenas que se extienden a lo largo de las direcciones b , $b+c$ y $b-c$. Se encuentran de nuevo los efectos de selección de ZBS, encontrando una modulación en la intensidad según la zona en la que nos encontremos.
- La estimación del vector de encaje $2k_{F1}$ responsable de la primera modulación de ODC se ha realizado mediante cortes tanto en el mapa de intensidades al nivel de Fermi, como en el gradiente bidimensional del mismo. Los resultados presentan un excelente acuerdo con la teoría y las medidas por difracción, si bien el resultado obtenido en la medida experimental directa de la SF están en mayor acuerdo con el vector obtenido por difracción.
- Finalmente, en lo que a la SF se refiere, se encuentra una modulación típica en la hoja de la SF 1D que se extiende a lo largo de la dirección ΓZ . Esta modulación es típica en el caso de que las cadenas responsables interacciones. Además dicha modulación sería consecuente con el segundo vector de encaje descrito por difracción para la segunda transición a ODC.

Bibliografía:

1. A. Magneli, Acta. Chem. Scand., 1948. **2**: p. 861.
2. *Low Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*, ed. C. Schlenker. 1989, Dordrecht (The Netherlands): Kluwer.
3. *Physics and Chemistry of Low Dimensional Inorganic Conductors* NATO-ASI Series B, ed. J.D. C. Schlenker, M. Greenblatt, y S. Van Smaalen. Vol. 354. 1996, New York: Plenum Press.
4. L. Kihlborg, Ark. Kemi, 1963. **21**: p. 365.
5. H.-K. Fun, P. Yang, M. Sasaki, M. Inoue, y H. Kadomatsu, Acta Cryst. , 1999. **C55**: p. 841-843.
6. M. Ghedira, H. Vincent, M. Marezio, J. Marcus, y G. Furcaudot, Journal of Solid State Chemistry, 1985. **56**: p. 66-73.
7. R. Knorr y U. Mueller, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1995. **621**: p. 541-545.
8. H. Negishi, Y. Kuroiwa, H. Akemine, S. Aoyagi, A. Sawada, T. Shobu, S. Negishi, y M. Sasaki, Solid State Communications, 2003. **125**: p. 45.
9. P. Foury y J.P. Pouget, International Journal of Modern Physics B, 1993. **7**(23 y 24): p. 3973-4003.
10. E. Canadell, M.-H. Whangbo, C. Schlenker, y C. Escribe-Filippini, Inorg. Chem, 1989. **28**: p. 1466.
11. W.H. Zachariasen, J. Less-common met., 1978. **62**: p. 1.
12. E. Canadell y M.-H. Whangbo, Chem. Rev., 1991. **91**: p. 965-1034.
13. H. Guyot, C. Escribe-Filippini, G. Fourcaudot, K. Konate, y C. Schlenker, J. Phys. C: Solid State Phys, 1983. **16**: p. L1227.
14. M.-H. Whangbo, E. Canadell, P. Foury, y J.-P. Pouget, Science, 1991. **252**: p. 96.
15. H. Guyot, C. Schlenker, J.-P. Pouget, R. Ayroles, y C. Roucau, J. Phys. C: Solid State Phys, 1985. **18**: p. 4427-4434.
16. Y. Nogami, T. Kambe, N. Nagao, y K. Oshima, Synth. Metals 2001. **120**: p. 1049.
17. L. Perfetti, S. Mitrovic, G. Margaritondo, M. Grioni, L. Forró, L. Degiorgi, y H. Höchst, Phys. Rev. B, 2002. **66**: p. 075107.
18. L. Perfetti, C. Rojas , A. Reginelli, L. Gavioli , H. Berger, G. Margaritondo, M. Grioni, R. Gaàl , L. Forró, y F. Rullier Albenque Phys. Rev. B, 2001. **64**: p. 115102.
19. S. Hill, S. Uji, M. Takashita, C. Terakura, T. Terashima, H. Aoki, J.S. Brooks, Z. Fisk, y J. Sarrao, Phys. Rev. B, 1998. **58**,: p. 10778.
20. M. Sasaki, N. Miyajima, H. Negishi, K. Suga, Y. Narumi, y K. Kindo, Physica B, 2001. **298**: p. 520-524.
21. P. Mallet, H. Guyot, J.Y. Veuillen, y N. Motta, Phys. Rev. B, 2001. **63**: p. 165428.
22. J.B. Goodenough, Bull. Soc. Chim. Fr., 1965. **1915**: p. 1200.

23. M. Greenblatt, Acc. Chem. Res, 1996. **29**: p. 219-228.
24. H. Guyot, N. Motta, J. Marcus, S. Drouard, y B. Balaska, Surface Science, 2001. **482-485**: p. 759.
25. Z. Zhu, S. Chowdhary, V.C. Long, J.L. Musfeldt, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, X. Wei, H. Negishi, M. Inoue, J. Sarrao, y Z. Fisk, Phys. Rev. B, 2000. **61**: p. 10057.
26. P.A. Goddard, A.K. Klehe, J. Singleton, M. Sasaki, N. Miyajima, y M. Inoue, Synth. Met., 2001. **120**: p. 783.
27. G. Fourcaudot, J. Mercier, y H. Guyot, J. Cryst. Growth, 1984. **66**: p. 679.
28. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, ed. Springer-Verlag. 1995, Berlin.
29. G.-H. Gweon, J.W. Allen, R. Claessen, J.A. Clack, D.M. Poirier, P.J. Benning, C.G. Olson, W.P. Ellis, Y.-X. Zhang, L.F. Schneemeyer, J. Marcus, y C. Schlenker, J. Phys Condens. Matter, 1996. **8**: p. 9923-9938.
30. A. Mascaraque, L. Roca, J. Avila, S. Drouard, H. Guyot, y M.C. Asensio, Phys. Rev. B, 2002. **66**: p. 115104.
31. J.L. Mozos, P. Ordejón, y E. Canadell, Phys. Rev. B, 2002. **65**: p. 233105.
32. L. Perfetti, H. Berger, A. Reginelli, L. Degiorgi, H. Höchst, J. Voit, G. Margaritondo, y M. Grioni, Phys. Rev. Lett., 2001. **87**: p. 216404.
33. F. Zwick, S. Brown, G. Margaritondo, C. Merlic, M. Onelion, J. Voit, y M. Grioni, Phys. Rev. Lett., 1997. **79**: p. 3982.
34. E. Canadell y M.-H. Whangbo, Phys. Rev. B, 1991. **45**: p. 1894.
35. E.L. Shirley, L.J. Terminello, A. Santoni, y F.J. Himpsel, Phys. Rev. B, 1995. **51**: p. 13614.
36. G.-H. Gweon, S.-K.-. Mo, C.R. Ast, H. Höchst, J.L. Sarrao, y Z. Fisk, Phys. Rev. B, 2005. **72**: p. 035126-1.
37. G.-H. Gweon, J.W. Allen, y J.D. Denlinger, Phys. Rev. B, 2003. **68**: p. 195117.
38. V. Pantín, J. Avila, M.A. Valbuena, P. Esquinazi, M.E. Dávila, y M.C. Asensio, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**: p. 546–551.
39. S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, C.D. Spataru, J. Graf, D.-H. Lee, S.G. Louie, y A. Lanzara, Phys. Rev. B, 2005. **71**: p. 161403(R).
40. G. Grüner, *Density Waves in Solids*. Frontiers in Physics. 1994: Addison-Wesley.
41. L. Roca, A. Mascaraque, J. Avila, S. Drouard, H. Guyot, y M.C. Asensio, Phys. Rev. B, 2004. **69**: p. 075114.
42. T. Straub, R. Claessen, P. Steiner, S. Hüfner, V. Eyert, K. Friemelt, y E. Bucker, Phys. Rev. B, 1997. **55**: p. 13473.

Capítulo V

Estado de Onda de Densidad de Carga en el bronce púrpura de potasio $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$.

5.1. Introducción.

El bronce púrpura bidimensional de potasio, $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ ha sido estudiado durante los últimos veinte años dentro del grupo de los llamados sólidos de baja dimensionalidad. Este concepto de “dimensionalidad” frecuentemente es usado tan solo en el sentido estructural del material. Sin embargo no existe razón alguna para que un compuesto de una dimensionalidad estructural dada no pueda exhibir propiedades de transporte o electrónicas de otra dimensionalidad, como ya se revisó ampliamente en el estudio del óxido $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ en el capítulo IV o en la introducción a estos materiales en el capítulo III. En particular, el bronce púrpura de potasio presenta una estructura típica de un sólido de dos dimensiones desde el punto de vista estructural y de conductividad eléctrica. Sin embargo, en este compuesto, como en otros similares (bronce púrpura de Na, fases Magneli de Mo, o bronce de monofosfatos de tungsteno) a bajas temperaturas exhiben modulaciones estructurales típicas de sistemas unidimensionales. Una vez más resulta evidente que la comprensión de la relación entre la estructura cristalina y las propiedades electrónicas de los materiales es un paso fundamental para el estudio de los materiales de baja dimensionalidad.

En particular el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ viene siendo objeto de estudio desde el comienzo de los años 80, donde primero se resolvió su estructura cristalina, después se vieron las inestabilidades que dicho material presentaba a baja temperatura. Basándose en los bronce púrpura, Canadell y Whangbo desarrollaron su concepto de encaje escondido de la SF revisado en los capítulos III y IV.

A baja temperatura, en el estado de onda de densidad de carga (ODC) que este material exhibe, no existen hasta donde en este trabajo se conoce estudios publicados. Sin embargo estudios similares se han realizado en compuestos de la misma familia de los bronce, en particular en el bronce cuasi-1D azul de K, $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, en los llamados calcogenuros de metales de transición, o en fases Magneli de Mo, etc.

Igualmente la forma de los espectros de fotoemisión en este tipo de materiales de baja dimensión es igualmente interesante. Diferentes teorías o modelos se han propuesto para su

explicación, ya que para muchos de ellos las desviaciones con respecto a lo esperado a un compuesto metálico que siga el modelo de LF son evidentes. Entre ellas destaca la posibilidad de fraccionalización de la carga de acuerdo al modelo de Luttinger (o Tomonaga-Luttinger), o la posibilidad de formación de pequeños polarones debido a las fuertes interacciones con la red, los cuales estarían en el origen de los signos pretransicionales a la distorsión de Peierls encontrados en alguno de estos materiales.

En este capítulo se han revisado las principales propiedades físicas, estructurales, de transporte, cálculos de estructura electrónica de bandas y SF, y los resultados previos de fotoemisión obtenidos en este material, o similares, tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura, para después pasar a exponer los principales resultados experimentales obtenidos en el K.

Nuestros resultados experimentales tratarán de llenar el vacío existente en este material en su estado de ODC a baja temperatura. Se buscará la apertura del “*gap*” esperado en la dispersión de bandas para el vector de Fermi, k_F , descrito por el modelo de encaje escondido. Así mismo estudiaremos la SF y la estructura electrónica de bandas comparando los resultados a T ambiente con los de baja temperatura, en busca de los signos característicos de una transición a una ODE, apertura del *gap*, o trazas del doblamiento de la banda dispersiva, que indiquen la nueva periodicidad del sistema tras la distorsión periódica de la red después de la transición de fase. Igualmente se tratará de realizar un sencillo análisis cualitativo comparando con resultados previos y discutir así alguno de los escenarios teóricos plausibles para este material en su estado metálico a alta temperatura.

Como un último apunte conviene indicar que en un principio la estequiometría aplicada a los bronce púrpura $\text{AMo}_6\text{O}_{17}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ti}$) era de 0.9 para el catión alcalino A, como sucede para el bronce púrpura de $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, por lo que es frecuente encontrar en la literatura confusión en la escritura de la fórmula del compuesto, incluso en alguna de las publicaciones más recientes.

5.2. Propiedades físicas del bronce púrpura $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$.

5.2.1. Estructura Cristalina.

Al igual que el resto de bronce de Mo o de W, la estructura del bronce púrpura de potasio está basada en bloques del tipo ReO_3 en los que los octaedros de Mo comparten sus esquinas. La figura 5.1 presenta una vista en perspectiva de la estructura del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ a partir de los datos de la estructura obtenida por difracción obtenidos por Vincent y colaboradores [1]¹⁸. La estructura cristalina es trigonal, con parámetros de red $a = 5.538 \text{ \AA}$ y $c = 13.656 \text{ \AA}$, siendo el grupo espacial $P\bar{3}$.

De la figura 5.1 podemos observar que el compuesto se encuentra formado por diferentes bloques formados por tetraedros MoO_4 y octaedros MoO_6 los cuales se encuentran separados por los iones alcalinos de K. En particular, cada bloque consta de cuatro capas de octaedros MoO_6 los cuales comparten sus esquinas. Cada una de estas capas de octaedros está terminada en una capa de tetraedros MoO_4 , los cuales también comparten sus esquinas con los octaedros MoO_6 . Estos bloques, perpendiculares al eje trigonal c , están separados los unos de

¹⁸ La figura ha sido obtenida a partir del *Inorganic Crystal Structure Database* del FIZ de Karlsruhe <http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/index.html>

los otros por una capa donde se encuentran los iones monovalentes de potasio (esferas verdes en la figura), los cuales se encuentran dentro de un entorno icosaédrico de oxígenos, (en rojo en la figura) KO_{12} [1, 2]. La celda unidad del compuesto corresponde a la zona sombreada de la figura 5.1, donde igualmente aparecen indicados los ejes de la red trigonal *a*, *b*, y *c*. De esta forma, la estructura del bronce púrpura de potasio puede ser descrita como capas de octaedros composición Mo_6O_{17} , residiendo los cationes K^+ entre dichas capas [3, 4].

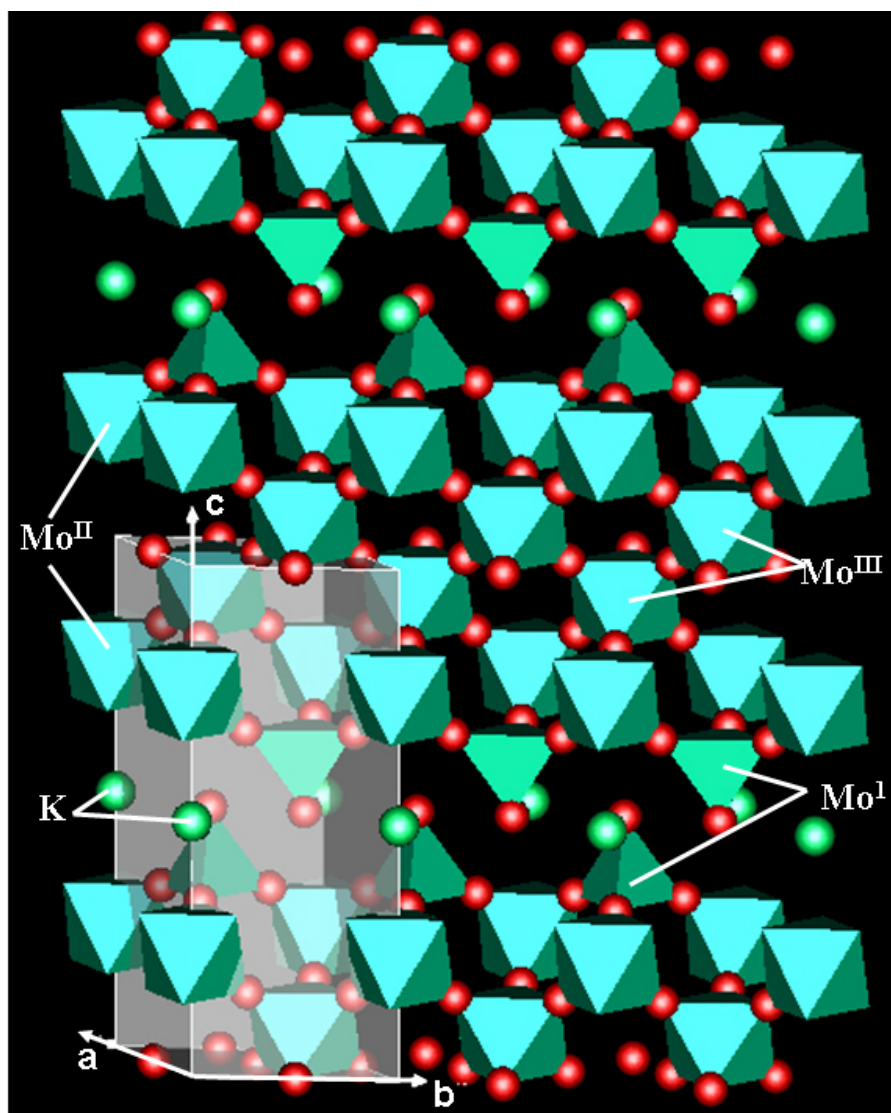


Figura 5.1. Vista en perspectiva de la estructura cristalina del bronce púrpura $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$. La zona sombreada corresponde a la celda unidad de la estructura triclínica.

Realizando un análisis de Zachariasen [1, 4, 5] (de forma similar a como se realizaba para las fases Magneli) en el cual se tiene en cuenta la longitud de los enlaces Metal-Oxígeno y la fuerza relativa entre ellos se puede obtener el estado de oxidación media de cada uno de los diferentes átomos de Mo, así como del alcalino, K. Así pues, de esta manera, podemos distinguir que en el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ existen tres tipos distintos de átomos de Mo (señalados en la figura 5.1.) siendo sus estados de oxidación +6, +5.8, y +5.1 para los átomos Mo^{I} (tetraedros MoO_4), Mo^{II} (octaedros MoO_6 externos) y Mo^{III} (octaedros MoO_6 internos) respectivamente. De esta forma, los electrones *d* de conducción del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ van a residir principalmente en los octaedros MoO_6 de los átomos Mo^{III} . De esta forma, las dos subcapas formadas por los

octaedros que contienen los átomos Mo^{III} jugarán un importante papel en el cálculo de la estructura electrónica de bandas del compuesto. Estas dos subcapas, tienen una composición Mo_2O_9 y una vista en perspectiva aparece representada esquemáticamente en la figura en la figura 5.2.a. Esta combinación puede ser realizada a partir de cadenas de octaedros en zig-zag las cuales se extienden a lo largo de las direcciones a o b o $a + b$, representadas en las figuras 5.2.b, 5.2.c, y 5.2.d respectivamente. Todas estas direcciones resultan ser equivalentes debido a la simetría trigonal del compuesto, y como veremos en la sección 5.2.4 esta descripción en forma de cadenas para explicar la estructura cristalina del compuesto nos va a permitir la comprensión de las principales características de la SF del bronce púrpura y la explicación de la inestabilidad de onda de densidad de carga que éste exhibe [2, 6-8].

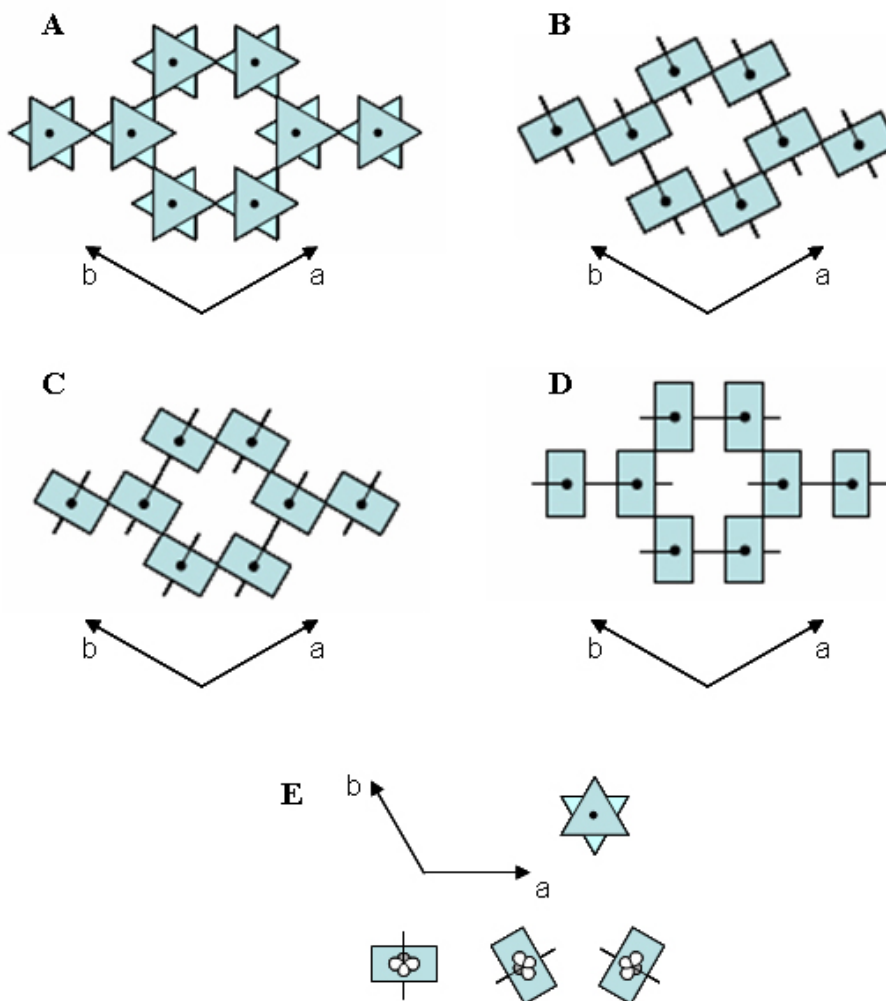


Figura 5.2. Diferentes vistas esquemáticas de la superficie trigonal Mo_2O_9 presente en el bronce púrpura $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$. **A** Vista en perspectiva perpendicular a la superficie. La superficie trigonal se puede considerar formada en términos de cadenas Mo_2O_{10} en zig-zag a lo largo de las direcciones a , b y $a+b$ en **B**, **C** y **D** respectivamente. La vista en perspectiva de los tres orbitales t_{2g} de un octaedro MoO_6 en la superficie Mo_2O_9 están representados en **E**, donde los planos que contienen a los orbitales d se encuentran alineados a lo largo de las direcciones a , b , y $a+b$ de la superficie Mo_2O_9 .

5.2.2. Propiedades de Transporte.

El $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ tiene tres electrones por celda unidad para llenar las bandas d de más baja energía, las que corresponden a los orbitales t_{2g} de tal forma que el compuesto tendrá tres bandas d parcialmente llenas [3, 4]. De esta forma el bronce púrpura de K es metálico debido al llenado parcial de las bandas de conducción $4d$. Tal como se vio en la sección anterior, los

electrones de conducción $4d$ residen principalmente en la parte interior de cada uno de los bloques de octaedros, de tal forma que se espera en cuanto a sus propiedades de transporte que el material sea metálico y la conducción se realice en el plano perpendicular al eje transversal c , en el plano ab .

En la figura 5.3 se muestra la resistividad en función de la temperatura y medida tanto en el plano ab (\perp al eje c), así como en la dirección transversal c . En primer lugar, tal y como era esperable, se observa la anisotropía propia del material, ya que la conducción tiene lugar en el plano ab , donde la resistividad es tres órdenes de magnitud menor que en la dirección transversal, revelando el carácter metálico bidimensional del compuesto [9].

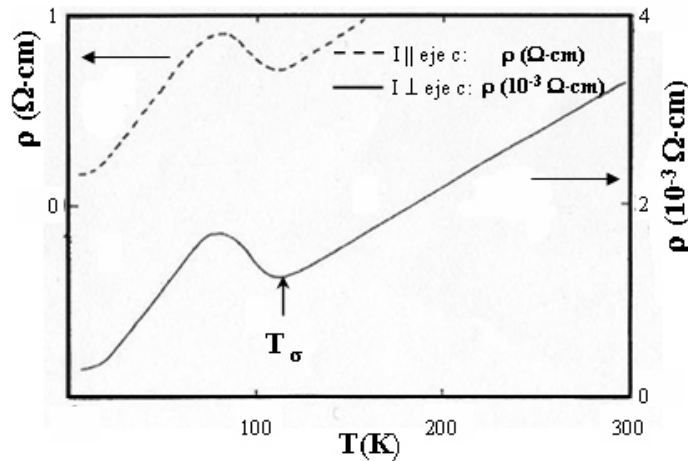


Figura 5.3. Resistividad eléctrica en función de la temperatura en el bronce púrpura KM_6O_{17} .

Las medidas de difracción de Rayos X y de electrones de baja energía (*LEED*, figura 5.5) [10], indican que existe una distorsión periódica de la red para el bronce púrpura de potasio a una temperatura $T_c \sim 110$ K. La temperatura crítica a la cual dicha modulación estructural tiene lugar está de acuerdo con la temperatura a la cual se observan anomalías tanto en la resistividad eléctrica, $T_\sigma \sim 112$ K (fig. 5.3) como en la susceptibilidad magnética de espín $T_\chi \sim 110$ K (fig. 5.4). Dichas magnitudes se hayan representados para diferentes materiales de baja dimensionalidad en la tabla 5.1. Igualmente se ha incluido el vector de la red recíproca para el cual aparecen las reflexiones correspondientes a la “súper-red” que se forma tras la distorsión periódica y que como hemos visto anteriormente está relacionado con el vector de encaje $q = 2k_F$.

Los dos hechos más reseñables que pueden extraerse de las propiedades de las medidas de conducción y susceptibilidad (figura 5.4) son, por un lado, la presencia de “un abombamiento” en la resistividad metálica hacia 110K, y por el otro, una caída de la susceptibilidad de espín. Dichas anomalías están relacionadas con la llamada transición de Peierls. El incremento de la resistividad, ρ (figura 5.3), que se encuentra por debajo de la temperatura de transición sería debido a la pérdida de portadores, relacionada con la apertura parcial de *gaps* en la superficie de Fermi. De esta forma el estado a baja temperatura para la fase de ODC puede considerarse como un “semi-metal”. En el caso de la susceptibilidad magnética de espín, χ , frente a la temperatura (figura 5.4), podemos distinguir 2 casos: En el caso en el que el campo magnético aplicado es perpendicular al eje transversal, $H \perp c$, la disminución en la susceptibilidad magnética está relacionado con el decrecimiento del paramagnetismo de Pauli, el cual es debido igualmente a la disminución de la densidad de estados al nivel de Fermi. En el caso de que al campo magnético aplicado sea paralelo al eje

transversa, $H \parallel c$, el comportamiento de $\chi(T)$ resulta ser bastante más complicado debido especialmente al diamagnetismo de Landau, quedando su discusión fuera del alcance de este trabajo [9].

Compuesto	T_σ (K)	T_χ (K)	T_c (K)	q_c
$\text{AMo}_6\text{O}_{17}$ A = K A = Na A = Tl	112	~ 110	$108 (\pm 4)$	$q_I = (1/2, 0, 0)$ $q_{II} = (0, 1/2, 0)$ $q_{III} = (0, 1/2, 0)$
	80	No hay caída	$i?$	$q_I \circ (q_{II}, q_{III})$
	113	~ 110	$i?$	$i?$
Mo_4O_{11} Fase η Fase γ	109-105	~ 110	$107 (\pm 2)$	$q_I = (0, 0.230(5), 0)$
	98	~ 100	$i?$	$Q_I = (? , 0.230(15), 0)$
$(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ m = 4 m = 6	85	~ 92	$80 (\pm 1)$	$q_I = (0.330(5), 0.295(5), ?)$
	60-54	~ 56	$52 (\pm 1)$	$q_2 = (0.340(5), 0, ?)$
	124-114	~ 120	$120 (\pm 1)$	$q_I = (0.385(5), 0, 0)$
	60	~ 60	$62 (\pm 1)$	$q_2 = (0.310(5), 0.295(5), ?)$

Tabla 5.1. Temperaturas de transición en bronce [2]: T_σ : Temperatura para el comienzo del “abombamiento” en el incremento de la resistividad; T_χ : para la caída de la susceptibilidad de espín; T_c : temperatura de la distorsión periódica. El vector de modulación, q_c que estabiliza estas distorsiones periódicas también aparece indicado.

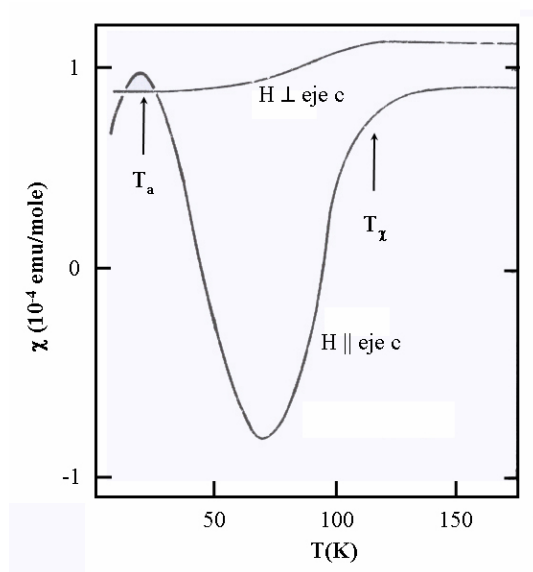


Figura 5.4. Susceptibilidad Magnética del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ en función de la temperatura para un campo magnético paralelo y perpendicular al eje c .

Los bronce púrpura muestran una anomalía adicional alrededor de 20-30 K en la dependencia térmica de varias propiedades de transporte (p. ej. para la susceptibilidad magnética, hay una segunda transición marcada con T_a en la fig. 5.4) [11]. El origen de esta segunda anomalía podría tener su origen en una transición a una onda de densidad de espín [2]¹⁹.

¹⁹ Más detalles en las referencias incluidas en ésta.

Trabajos más recientes han medido de forma más detallada la resistividad en función de la temperatura y del campo magnético aplicado, es decir, la magnetorresistencia, tanto en el caso del campo magnético aplicado paralelo a la dirección transversal, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, o perpendicular, $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$, para los bronce púrpura de Na, K y Tl [12, 13]. Dichas medidas encuentran para estos dos últimos incrementos de hasta un 750% en la resistividad variando el campo H entre 0 y 14 T, para el caso de $H \parallel \mathbf{c}$. Para el régimen de campos magnéticos altos el abombamiento que aparece en la resistividad desaparece, experimentando ésta un crecimiento continuo por debajo de la temperatura de transición. Además, para campos magnéticos pequeños o nulos, estas nuevas medidas de la ρ presentan una segunda anomalía, que podría estar relacionada con la descrita anteriormente, en la curva de la resistividad, para una $T \sim 16$ K (para $H=0$). Ésta temperatura crece a medida que el campo magnético es más elevado. Los autores proponen, al igual que se ha propuesto para otros compuestos que presentan fases de ODC, que el campo magnético mejora el encaje de la superficie de Fermi entre las bolsas de huecos y electrones remanentes en la SF tras la primera transición, especialmente en la superficie de Fermi 1D que se dirige en la dirección ΓM (ver figuras 5.9 y 5.10).

5.2.3. Distorsión Periódica de la red: Medidas de difracción de rayos X, difracción de electrones y microscopia de efecto túnel.

Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, la formación de una ODC introduce una periodicidad adicional en la distribución de la densidad de electrones dentro de la red producida por una distorsión de la red real. Dicha distorsión provocará que en un patrón de difracción (ya sea de electrones o de rayos X) aparezcan nuevas reflexiones satélites sobre impuestas al patrón de difracción de la red real que corresponden a la “súper-red” producida tras la distorsión periódica para temperaturas por debajo de la transición de fase a una ODC. Dichas reflexiones indican el vector de modulación correspondiente, que como hemos visto se relaciona por el vector de Fermi por $q = 2k_F$. En la tabla 5.1 también se indican los diferentes vectores de modulación obtenidos por difracción para distintos bronce de baja dimensionalidad.

En la figura 5.5 se muestran dos patrones de microdifracción de electrones obtenidos para un potencial acelerados de 2000kV a temperatura ambiente y a 80 K para un bronce púrpura de potasio [10]. El cristal estaba orientado de forma que el eje transversal, \mathbf{c} , fuera aproximadamente paralelo al haz de electrones de forma que se pudiera observar el plano recíproco $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ de la red trigonal. A 80 K se observaron reflexiones satélite muy débiles para los puntos $\mathbf{a}^*/2$, $\mathbf{b}^*/2$ y $(\mathbf{a}^* - \mathbf{b}^*)/2$. Estos puntos satélites definen una distorsión periódica conmensurada correspondiente a una nueva celda unidad $(2\mathbf{a}, 2\mathbf{b}, \mathbf{c})$, por lo tanto la celda unidad en la red real se duplica en las direcciones \mathbf{a} , \mathbf{b} , mientras que no hay cambios en la dirección transversal. La intensidad de una de estas reflexiones aparece representada en la figura 5.5.c en función de la temperatura. Corresponde al barrido en la intensidad para una de las reflexiones satélite en una fotografía de difracción de rayos x obtenida mediante el método del cristal oscilante, donde se puede apreciar como la intensidad aumenta por debajo de la transición de fase.

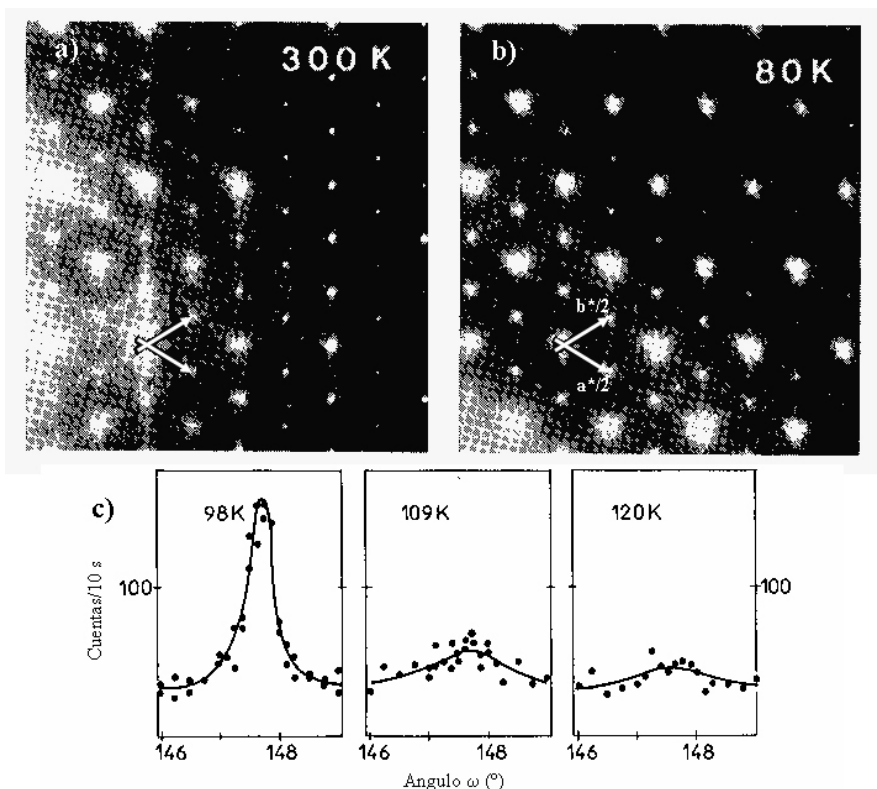


Figura 5.5. Patrones de difracción de electrones para un potencial acelerador de 2000kV en el plano (a^* , b^*) obtenidos a 2000 kV a temperaturas de a) 300 K y b) 80 K. los satélites se indican por las flechas pequeñas en b). c) Barrido de la Intensidad de difracción de rayos X de la reflexión satélite $(2.5, \overline{2.5}, 2)$ en función de la temperatura obtenida mediante el método de cristal oscilante [10].

A temperaturas por encima de la temperatura de la transición de Peierls, una SF unidimensional encajada conduce a fluctuaciones de la onda de densidad de carga. Estas fluctuaciones son las responsables de que se produzca difracción planar difusa y por lo tanto que en los patrones de difracción de rayos X aparezcan líneas difusas a $2k_F$ entre las capas de las principales reflexiones de Bragg [6, 8]. De esta forma, se espera que el KM_6O_{17} , al igual que sucede para otros sistemas metálicos unidimensionales que exhiben inestabilidades de ODC, presente fluctuaciones de ODC por encima de la temperatura de transición, T_p , y por lo tanto aparezcan líneas difusas en el patrón de difracción. Tal y como se muestra esquemáticamente en la figura 5.6.b las líneas difusas resultantes de las fluctuaciones de ODC de las cadenas que se extienden a lo largo de las direcciones a -, b -, o $a+b$ deberían ser perpendiculares a la dirección de la cadena y localizadas en los puntos intermedios de las principales reflexiones de Bragg.

En la figura 5.6.a se muestra un patrón de difracción para una muestra de KM_6O_{17} , obtenido mediante el método de dispersión de Laue a temperatura ambiente. En dicho método un haz monocromático de rayos X ($\lambda=0.711 \text{ \AA}$ en este caso) incide sobre la muestra fija, siendo los rayos X dispersados al paso de la muestra recogidos por una placa fotográfica colocada detrás de ésta. En primer lugar se observa claramente la estructura triclinica del compuesto. El patrón de difracción así obtenido y que se muestra en la figura 5.6.a muestra las líneas de difracción difusa previstas y que se muestran en la figura 5.6.b. Según la temperatura descende por debajo de la temperatura de transición la fase de ODC se estabiliza y por tanto las líneas difusas van a condensarse en reflexiones satélites en los puntos $a^*/2$,

$b^*/2$ y $(a^*-b^*)/2$ (puntos rojos en la figura 5.6.b) los cuales corresponden a las intersecciones de las líneas difusas (lo que puede igualmente apreciarse en la figura 5.5.).

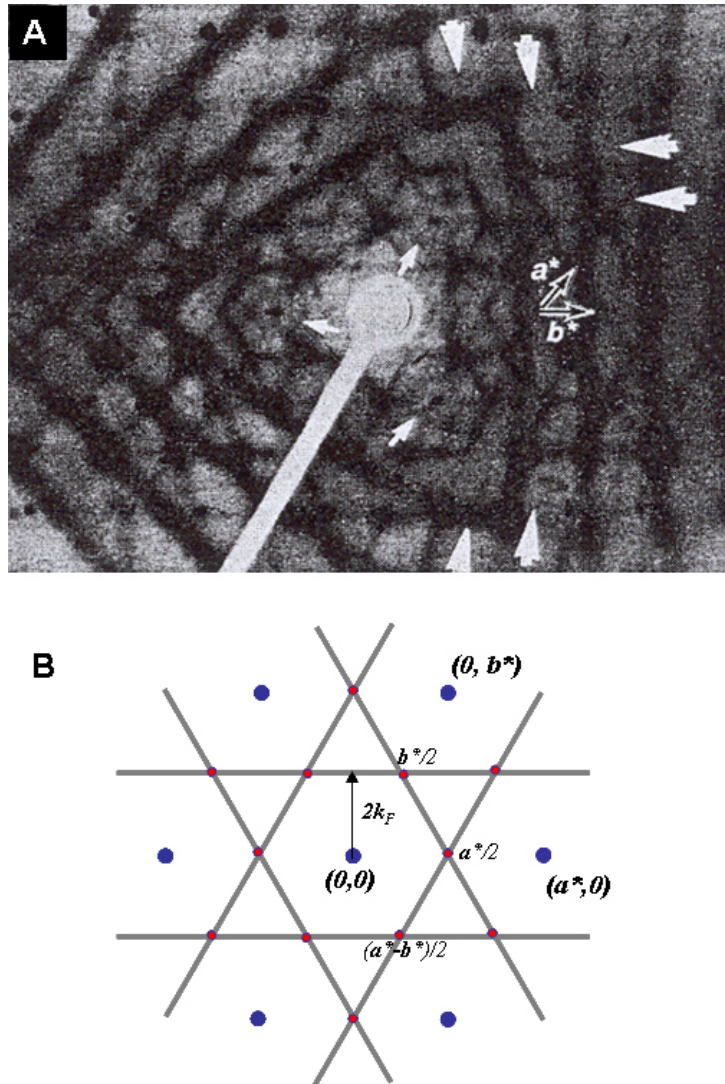


Figura 5.6. A. Patrón de difracción obtenido a temperatura ambiente para el $\text{KMnO}_6\text{O}_{17}$ donde se han indicado los vectores recíprocos a^* y b^* de la red trigonal. Las flechas blancas grandes corresponden a las líneas difusas situadas a mitad de camino entre las capas de las principales reflexiones de Bragg. B. Representación esquemática del patrón de difracción de ratos X en el plano (a^*, b^*) . Por encima de la temperatura de transición aparecen las líneas difusas esperadas. Por debajo de T_c las líneas condensarían en los puntos en rojo correspondiente a la súper red del estado de ODC. Los puntos azules grandes corresponden a las principales reflexiones de Bragg [2, 6, 8].

Entrando algo más en detalle podemos distinguir distintos tipos de estructuras de difracción difusa en el diagrama de la figura 5.6.a [8, 10]. Por un lado existen dos clases de difracción difusa muy intensas y que resultan ser independientes de la temperatura y por tanto no están conectadas con la transición. Estas estructuras de difusión cruzan las principales reflexiones de Bragg. Una es la formada por grandes triángulos, y la segunda son unas líneas relativamente menos intensas que las primeras y que aparecen a lo largo de las direcciones recíprocas $\xi 00$, $0\xi 0$ y $\xi\xi 0$ respectivamente (siendo ξ un número entero), y las cuales trazan hexágonos.

Además el diagrama de difracción revela una tercera clase de dispersión difusa en forma de líneas bastante más débiles y vagas que las anteriormente descritas, muchas veces interrumpidas y que se localizan a medio camino entre las capas de las principales reflexiones de Bragg. Estas líneas corresponden tanto en dirección como en posición a las líneas esperadas a partir de las superficies de Fermi 1D que definen el modelo de encaje escondido en este material (ver sección 5.2.4) y que se han representado esquemáticamente en la figura 5.6.b. Dichas estructuras forman pequeños hexágonos alrededor de las principales reflexiones de Bragg (indicados por flechas pequeñas en la figura 5.6.a) iguales a las descritas en la representación esquemática. Según descendemos la temperatura por debajo de T_p estas débiles líneas difusas se condensan en pequeñas reflexiones satélites en sus intersecciones tal y como era esperable.

Finalmente, trabajos más recientes en el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$, estudian el estado de onda de densidad de carga en ultra alto vacío por microscopía de efecto túnel (*STM*) en los que se pone en evidencia la modulación 2×2 correspondiente al estado de onda de densidad de carga (figura 5.7) [14]. Esta observación resulta posible al ser llevado a cabo el estudio en ultra alto vacío con muestras monocristalinas de una alta calidad. También se muestra que tanto los estados ocupados como los desocupados se encuentran en oposición de fase (cambiando de signo el voltaje aplicado) lo que da lugar a una inversión de contraste en las imágenes de STM en la fase de ODC, siendo esto lo esperado en el caso de ODC unidimensionales en un plano bidimensional, resultando totalmente consistente con el modelo de encaje escondido propuesto para estos materiales.

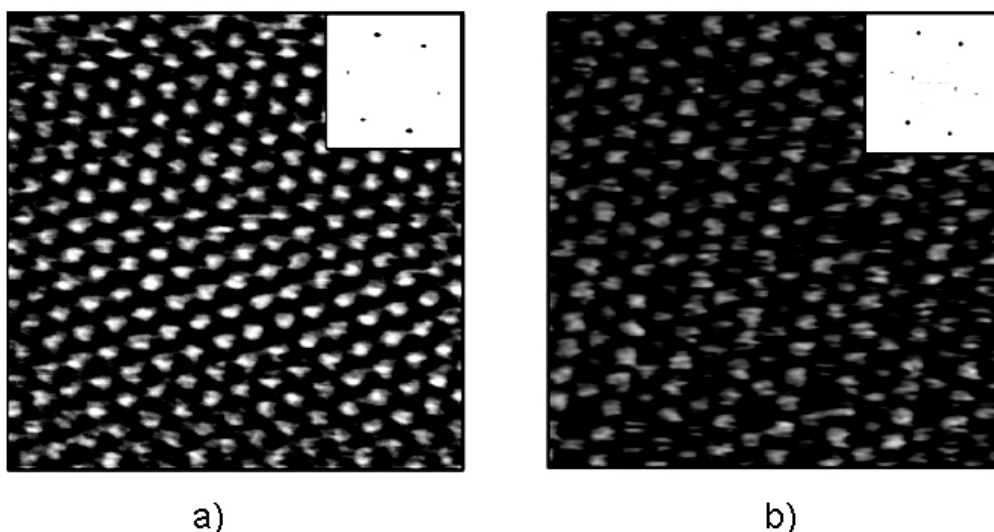


Figura 5.7. Imágenes de STM a Temperatura Ambiente en el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ (a) y en el estado de ODC (b) de $8 \times 8 \text{ nm}^2$. La modulación “cuasi” 2×2 de la ODC se observa súper-impuesta sobre el patrón atómico. En la parte superior izquierda aparece representada la correspondiente transformada de Fourier rápida en 2D. Para la ODC aparecen los seis puntos situados a mitad de distancia de los picos exteriores de la red atómica [14].

5.2.4. Estructura de bandas y superficie de Fermi calculadas por ligaduras fuertes. La dimensión escondida y modelo de encaje escondido para el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$

Como ya se discutió en la sección 5.2.1 para la estructura cristalina del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ existen distintos átomos de Mo según su estado de oxidación, de forma que los electrones d de conducción residen en los octaedros formados alrededor de los Mo_{III} . Consecuentemente, la estructura Mo_2O_9 (representada en la figura 5.2) formada por las dos subcapas interiores de octaedros de Mo_{III} van a jugar un papel esencial en el cálculo de la estructura electrónica para

este material, de manera similar a como ocurría en la fase Magneli $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ donde la estructura de bandas y SF se calculaba a partir de la superficie Mo_4O_{16} que se formaba a partir de los átomos Mo_{III} y Mo_{IV} (ver capítulo IV).

Por otro lado el bronce púrpura de potasio tiene tres electrones por celda unidad para llenar el bloque de bandas d de más baja energía (proveniente de los orbitales t_{2g}), de forma que se tendrán tres bandas d parcialmente llenas. En la figura 5.8 se han representado el fondo de las bandas d , calculadas para una superficie real Mo_6O_{17} . Dichos cálculos se realizaron mediante el modelo de ligaduras fuertes, a partir del análisis de las interacciones entre orbitales [3]. Éstas fueron calculadas partiendo de la estructura fundamental Mo_2O_9 , en la que en primera aproximación residen los electrones $4d$ de conducción, siendo en esencia muy similares las bandas de ambas estructuras. Para obtener el resultado final se tuvo en cuenta la deformación que existe en los octaedros, de forma que bandas inicialmente degeneradas, terminan rompiendo esta degeneración.

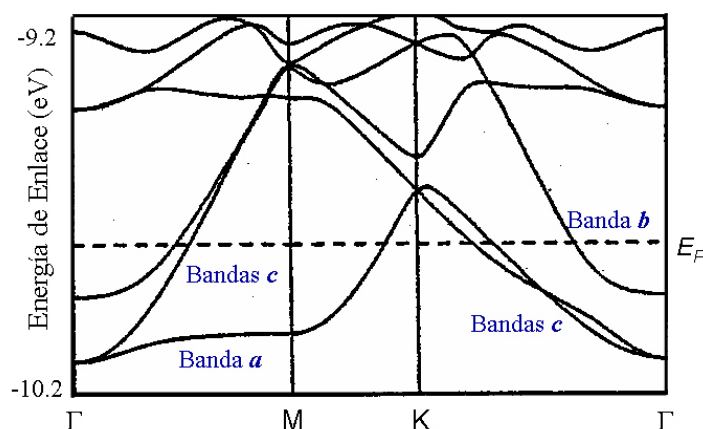


Figura 5.8: Estructura de bandas para una superficie real Mo_6O_{17} en el bronce púrpura de potasio [3].

En particular, las dos bandas dispersivas por debajo del nivel de Fermi a lo largo de la dirección ΓM (bandas c) provienen de una misma banda no degenerada con origen en los orbitales d_{xz} y d_{yz} . Estas bandas son igualmente las dos bandas dispersivas de más baja energía en la dirección ΓK . Por otro lado la banda no dispersiva a lo largo de dirección ΓM (banda a), como la dispersiva más cercana al nivel de Fermi en la dirección ΓK (banda b), proceden de diferentes combinaciones de orbitales atómicos d_{xy} [3].

Las superficies de Fermi correspondientes a dichas bandas se muestran en la figura 5.9.a, 5.9.b y 5.9.c respectivamente. Estas SF, cerradas sobre si mismas son en naturaleza 2D y el encaje individual parcial que podría encontrarse en ellas no explicaría los vectores de modulación encontrados para la fase de ODC. Las tres SF combinadas se muestran en la figura 5.9.d. Si omitimos los cruces no permitidos, esta SF puede ser descompuesta en tres conjuntos de SF 1D paralelas (encajadas), representadas en la figura 5.9.e. Estas superficies de Fermi 1D son perpendiculares a las direcciones a , b , y $a+b$ de la red trigonal, respectivamente.

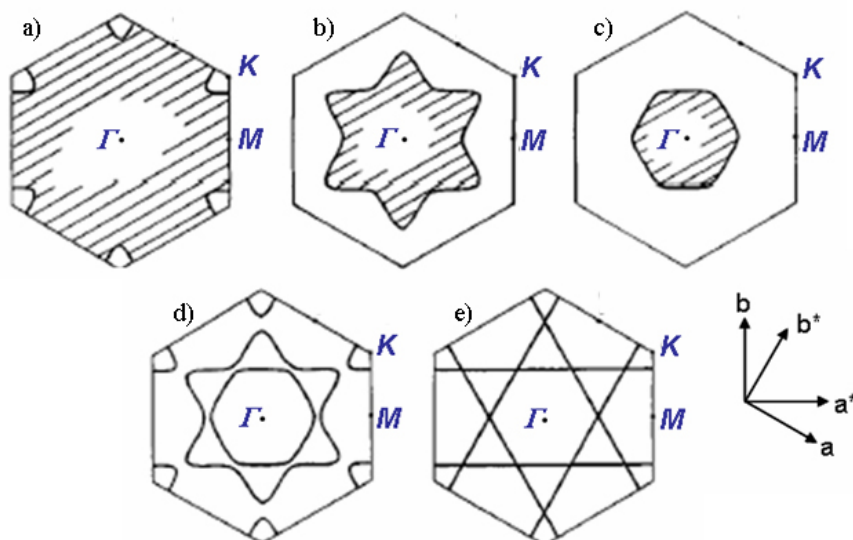


Figura 5.9. Encaje Escondido en el bronce púrpura $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ Las SF calculadas para los tres bloques de bandas d parcialmente llenos se encuentran representadas en (a), (b) y (c) respectivamente. Las 3 superficies combinadas se representan en (d), y finalmente descompuestas en 3 conjuntos de SF 1D en (e) [3, 6, 8].

En una primera aproximación, por lo tanto, las tres bandas parcialmente llenas del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ derivarían de tres bandas unidimensionales que dispersan en las direcciones a , b y $a+b$ respectivamente, lo cual sería coherente con las propiedades estructurales y electrónicas de este bronce. Como ya se ha comentado previamente los electrones de conducción se encuentran confinados en las capas interiores Mo_2O_9 (ver figura 5.2.a). Dichas superficies pueden verse construidas a partir de cadenas de octaedros en zig-zag, Mo_2O_{10} , los cuales comparten sus oxígenos axiales y que corren a lo largo de las direcciones a , b y $a+b$, tal y como se muestran en las figuras 5.2.b, 5.2.c y 5.2.e. En la figura 5.2.e aparecen representados los orbitales t_{2g} , los cuales se encuentran contenidos en los planos de las cadenas, esto es, los planos definidos por los átomos de oxígeno ecuatoriales. De esta forma, los orbitales t_{2g} van a formar orbitales π a lo largo de la dirección de las cadenas, y orbitales δ en la dirección entre cadenas. Así pues las bandas serán dispersivas a lo largo de la dirección de las cadenas, mientras que serán no dispersarán en la dirección entre las mismas. Además teniendo en cuenta la ortogonalidad de los orbitales t_{2g} las tres bandas resultantes de los mismos van a ser en primera aproximación prácticamente independientes entre ellas.

Concluyendo, para propósitos cualitativos, podremos suponer que el fondo del bloque de las bandas d serán aproximadamente tres bandas 1D resultantes de los orbitales t_{2g} de cada octaedro, siendo estas tres bandas unidimensionales “escondidas” las responsables del “encaje escondido” en estos compuestos.

En la figura 5.10.a se ha representado una de las SF 1D, y en 5.10.b y c dos de los pares de SF 1D con dos de los vectores de encaje equivalentes. Estos vectores de encaje sí se corresponden con los vectores de la modulación del estado de ODC para los que se encuentran las reflexiones satélites en los experimentos de difracción.

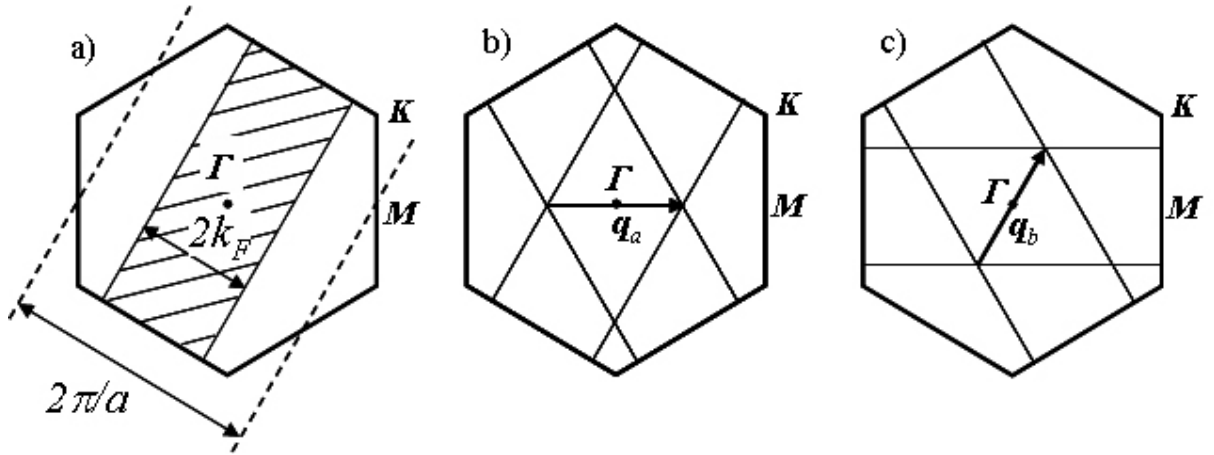


Figura 5.10. a) SF asociada con las cadenas a lo largo de la dirección a en el bronce púrpura $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$. En (b) dos conjuntos de SF 1D orientadas de forma diferente son encajadas por el vector q_a equivalente al vector q_b para los dos pares de SF 1D en (c).

5.3. Resultados previos de fotoemisión en el estado metálico a temperatura ambiente.

5.3.1. Superficie de Fermi, encaje escondido y estructura electrónica de bandas.

La primera comprobación experimental directa del modelo del encaje escondido en un conductor 2D se realizó mediante fotoemisión resuelta en ángulo gracias a los trabajos de Breuer y colaboradores [15] al determinar experimentalmente la SF del bronce púrpura de sodio, $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$. Dicha SF es la que se muestra en la figura 5.11 y en principio mostraba un excelente acuerdo con la teoría previa en la estimación del vector de encaje correspondiente. Sin embargo sólo fueron determinadas dos de las tres SF que la teoría predecía.

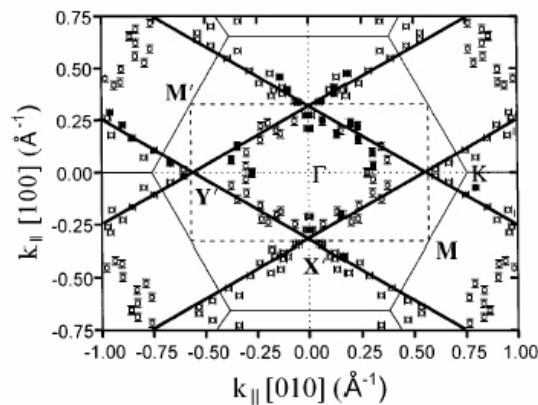


Figura 5.11. Primera observación directa por fotoemisión resuelta en ángulo del modelo de encaje escondido en el bronce púrpura $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [15].

Nuevos experimentos de ARPES sobre los bronce púrpura de Na y K realizados por Gweon y colaboradores midieron las SF de estos materiales, encontrando esta vez la tercera SF 1D que los cálculos preveían para ambos compuestos, logrando un acuerdo excelente con la teoría del encaje escondido [16]. En la figura 5.12 se muestran las SF reportadas para el $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ y el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ medidas a 300 K y con un haz incidente de fotones de energía $h\nu = 22$ eV. En las figuras 5.12.a y 5.12.b aparecen las SF experimentales para los bronce de K y de Na respectivamente, donde aparece señalada la zona de Brillouin correspondiente. En las

figuras 5.12.c y 5.12.d se han superpuesto las SF 1D escondidas, y los cálculos teóricos por ligaduras fuertes, mostrando así el excelente acuerdo cualitativo con la teoría.

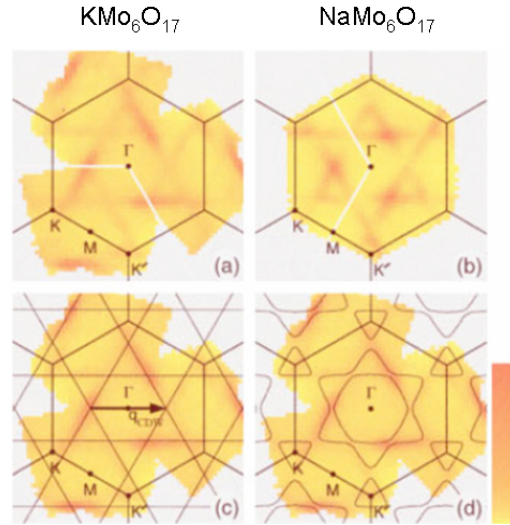


Figura 5.12. SF experimental medida por Gweon y colaboradores para el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ en (a); el $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ en (b), comparación con la teoría de encaje escondido (ver figura 5.10.b) en (c) para el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ y (d) para el $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ (ver figura 5.9.e)

La misma superficie de Fermi fue medida para una energía de fotón bastante más grande (> 70 eV) [17] lo cual permite examinar un mayor número de zonas de Brillouin, encontrándose efectos interesantes de selección de zonas de Brillouin similares a los encontrados para el grafito [18].

En cuanto a la estructura electrónica de bandas de los bronce púrpura 2D, los únicos resultados reportados se presentan en las figuras 5.13 y 5.14, donde aparecen las curvas de distribución de energía (CDE) medidas por ARPES para los bronce de Na y K para las mismas superficies y en las mismas condiciones que las SF de la figura 5.12 [19]. Una de las principales características que presentan estas bandas corresponde a la excepcional anchura de las diferentes características de fotoemisión. En la figura 5.13 se representan las bandas a lo largo de las tres direcciones de simetría indicadas en la figura 5.12 ΓM , MK y ΓK para el $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$, y en mucho menor detalle en las direcciones ΓK y ΓM para el bronce púrpura de K. En particular, los datos correspondientes al bronce púrpura de potasio son insuficientes para conocer en detalle la forma precisa de su estructura de bandas experimental.

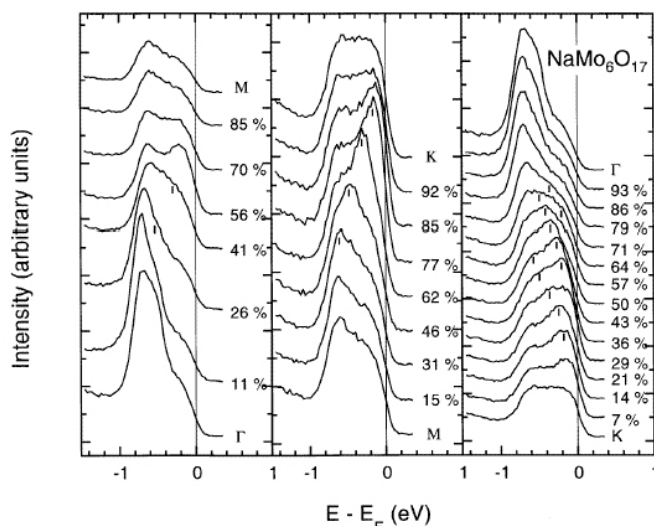


Figura 5.13. CDEs para el bronce púrpura de Na [19].

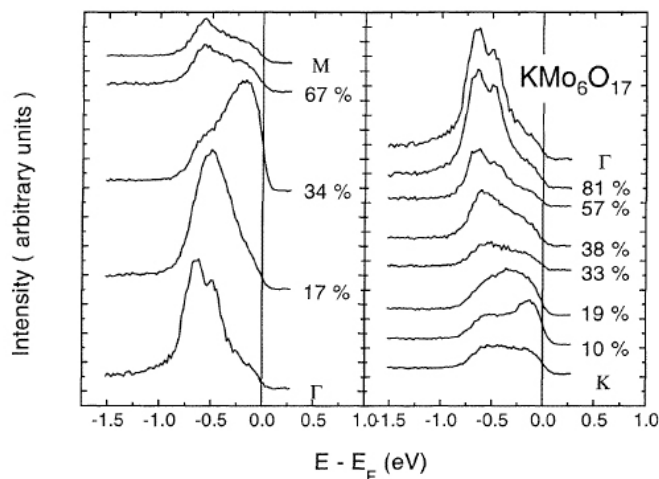


Figura 5.14. CDEs para el bronce púrpura de K obtenidas a $T=220\text{K}$ y energía $h\nu=22\text{eV}$ siendo la resolución media en energía alrededor de 100 meV [19]

5.3.2. Forma de las líneas de los espectros de fotoemisión.

Hasta ahora el estudio de la estructura electrónica en los bronce púrpura se ha centrado principalmente en el análisis de la forma de los espectros de fotoemisión en su estado metálico a Temperatura Ambiente, con motivo de dilucidar el comportamiento como Líquido de Fermi o no de estos materiales de baja dimensionalidad, así como tratar de encontrar modelos que expliquen la forma de los espectros típicos de estos materiales de baja dimensionalidad.

En los trabajos de Gweon y colaboradores se analizan la forma las líneas de fotoemisión para diferentes óxidos de baja dimensión, y en particular para los bronce púrpuras de Li y Na, TiTe_2 , el bronce azul de K y el superconductor BISCO. En particular para el $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ y el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ se llega a la conclusión de que presentan características de “**fraccionalización de los electrones**” o sea, separación carga espín, y descripción por el modelo Tomonaga-Luttinger de acuerdo a las siguientes cuatro características [20]:

1. No existe borde de Fermi para el espectro sumado en ángulo (integrado en ángulo), en el que la caída en torno al nivel de Fermi se rige por el exponente α . Para el bronce púrpura de potasio se encuentra un exponente $\alpha = 0.3$
2. Forma de la línea de *Anderson-Ren*: Anderson y Ren propusieron un método empírico para determinar el exponente α en las curvas de ARPES para el Bi2212 a lo largo de la diagonal de la segunda zona de Brillouin [21]. Siguiendo este análisis para el bronce púrpura de Na se obtiene un exponente en este caso de 0.4. De esta forma se concluye que para el bronce púrpura cuasi 2D de potasio se tienen pequeñas correlaciones ($\alpha < 0.5$) al igual que para el superconductor BISCO, en contraste con lo que se obtiene para el bronce púrpura de Li donde la correlación es grande ($\alpha > 0.5$). El valor del exponente mayor o menor de $\frac{1}{2}$ es importante para el siguiente punto.
3. En la forma de la línea para el LL aparecen dos características que dispersan con velocidades diferentes, v_c y v_s en contraste con el único pico de la cuasi partícula para el LF. Dependiendo del exponente α (mayor o menor que 0.5) la característica de espín de baja energía de enlace (espín) será un pico ($\alpha < 0.5$) o un borde ($\alpha > 0.5$) [22]. El bronce púrpura de Li, por sus peculiares características es un candidato único para una descripción como LL.
4. La teoría de Orgad y colaboradores [23] indica que en la función espectral para el modelo TL se encuentran agudas MDCs en el nivel de Fermi y muy anchas EDCs para k_F mientras que para un LF ambas son estrechas.

5.4. Resultados previos en la fase de ODC.

En la figura 5.15 se ha representado esquemáticamente como una transición de Peierls metal-aislante se vería reflejada en un experimento ideal de fotoemisión resuelta en ángulo sobre un compuesto metálico. Las figuras de la parte inferior corresponden a las curvas de distribución en energía (CDE) para el estado metálico (a la izquierda) y el estado aislante de onda de densidad de carga (a la derecha). Igualmente se ha indicado el punto para el cual el pico dispersivo cruza el nivel de Fermi, para el estado metálico. En la parte superior de la figura se ha representado la dispersión del pico de fotoemisión para las curvas inferiores. De esta forma podemos apreciar que para el estado de ODC la transición se reflejaría principalmente en la aparición de una nueva periodicidad en el esquema de bandas y se reflejaría con la aparición de una *banda virtual*²⁰, que es la banda que se dobla sobre si misma para el vector de Fermi, k_F , en lugar de atravesar el nivel de Fermi como sucede para el estado metálico. De esta forma, comparando los dos espectros correspondientes a las CDE para k_F , se encontraría un desplazamiento con respecto al nivel de Fermi, indicándose la apertura del “gap” correspondiente, y un desplazamiento de magnitud similar para el pico dispersivo [24, 25].

A continuación se repasarán los principales resultados obtenidos para diferentes compuestos en sus fases de ODC tanto en bronce de Mo 1D, o 2D, así como algunos interesantes obtenidos en dicalcogenuros de metales de transición (TMDC) haciendo especial

²⁰ El término inglés usualmente utilizado es el de *shadow band*.

hincapié en las características que describen la transición a una ODC así como las peculiaridades de cada uno, con el fin de comparar con nuestros resultados experimentales.

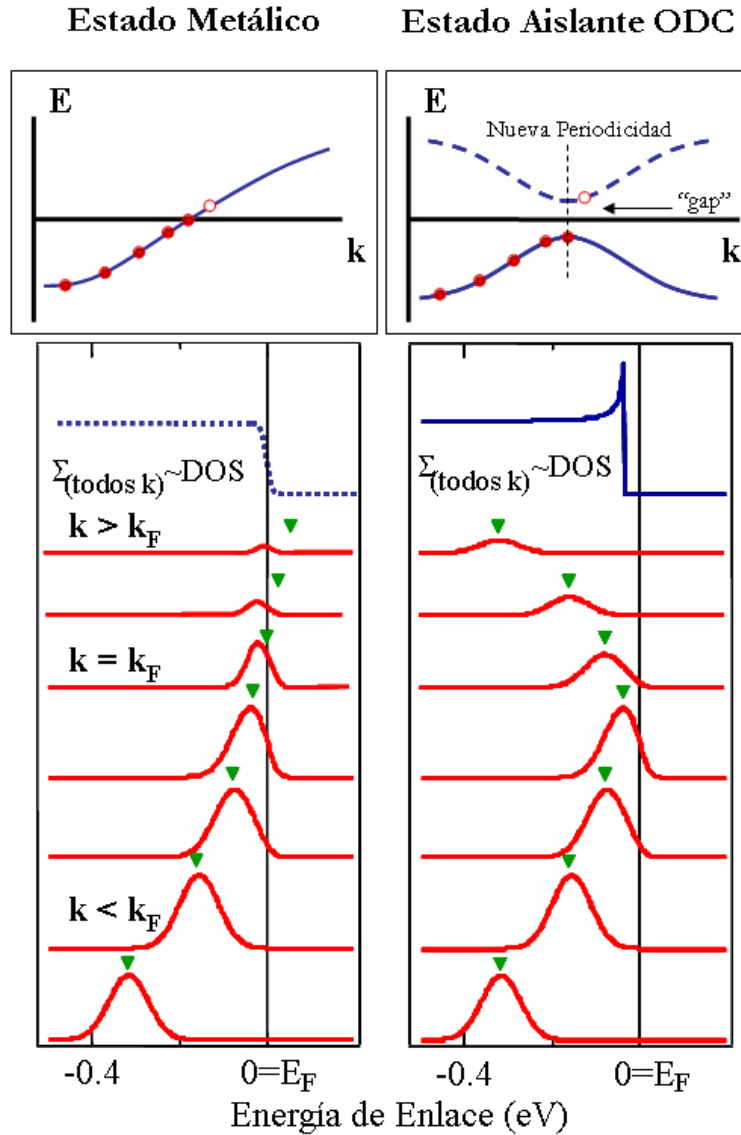


Figura 5.15. Izquierda: Representación esquemática de las CDE en un experimento de ARPES en un metal. Arriba, se encuentra representada la dispersión de la banda, donde el cruce del nivel de Fermi, define un punto en la superficie de Fermi. **Derecha:** La inestabilidad de Peierls provoca que la dispersión de la banda se vea modificada por la apertura de un vacío de energía (“gap”) resultando en una nueva periodicidad en el diagrama de bandas. La línea azul por encima de las CDE representa la densidad de estados en el estado metálico y la fase no metálica respectivamente.

Normalmente los estudios de ARPES en esta clase de materiales van dirigidos en dos direcciones. Una de ellas es el estudio del estado de Onda de densidad de carga, y su relación con la topología y las propiedades de encaje de la Superficie de Fermi, la apertura de “gaps” o pseudos-“gaps” tras la transición, así como la influencia de la periodicidad de la ODC sobre la estructura electrónica. La segunda concierne su estado metálico. Los estudios se interesan en las correlaciones electrónicas, en el comportamiento diferente al LF, así como en la búsqueda de modelos que expliquen dichos espectros, o la naturaleza de las cuasi-partículas. Muchas veces las dos direcciones se solapan, ya que a partir del estudio de la fase de ODC es posible inferir algunas de las características del estado metálico a temperatura ambiente.

5.4.1. Ondas de densidad de carga y forma de las líneas espectrales en sistemas inorgánicos cuasi-1D: El Bronce azul de potasio $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ y el $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$.

A primeros de los años noventa comenzaron a investigarse mediante fotoemisión diferentes compuestos de baja dimensionalidad. En particular los trabajos llevados a cabo por Dardel y colaboradores se centraron en materiales cuasi-1D tales como el bronce púrpura de potasio $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ y $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ [26-28], los cuales presentan inestabilidades de Peierls a 180 K y 263 K respectivamente, y son conductores 1D a Temperatura Ambiente. Los espectros de fotoemisión integrada mostraban características muy inusuales con respecto a lo esperado en conductores metálicos. Para ambos compuestos se encontró la ausencia de un borde típico de Fermi a Temperatura Ambiente para compuestos metálicos y una intensidad de fotoemisión anormalmente baja al nivel de Fermi comparado a los materiales metálicos usuales, lo cual sugería que la función espectral de fotoemisión en este tipo de materiales difería considerablemente de la correspondiente a la obtenida por las excitaciones elementales de cuasi-partículas (ver capítulo II, figura 2.3) encontrada para materiales de mayor dimensionalidad y considerados como líquidos de Fermi.

En general los espectros de ARPES en materiales unidimensionales ponen de manifiesto dos comportamientos aparentemente contrapuestos. Por un lado muestran un excelente acuerdo en la dispersión de bandas y en las superficies de Fermi calculadas por la teoría de bandas en los estados metálicos [29], así como la apertura de “gaps” en los estados fundamentales no metálicos. Los mismos datos nos muestran una estimación de los vectores de encaje de acuerdo a los esperados por los cálculos teóricos, lo cual sugiere una aproximación de “acoplamiento débil” que describe la formación de ODC, de acuerdo a la transición descrita por Peierls. Sin embargo esta aproximación de acoplamiento débil, la cual explica satisfactoriamente a partir del encaje de la SF las súper-reflexiones que aparecen en los estado de ODC pierde aspectos importantes de los datos experimentales tales como la forma singular de las líneas espectrales que resultan incompatibles con el modelo estándar de las cuasi-partículas [30, 31] el cual parece indicar un escenario opuesto de un acoplamiento fuerte.

En la figura 5.16 esta discrepancia se pone especialmente de manifiesto para el bronce azul $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. En la figura 5.16.a está representado el espectro tomado en k_{F2} ²¹ tomado en la fase de ODC (T=100K) comparado con la predicción de la aproximación de acoplamiento débil, representada por un pico lorentziano localizado en el borde del “gap” cuya anchura ha sido ajustada de forma arbitraria a la del pico de fotoemisión del TiTe_2 a la misma temperatura. En la figura 5.16.b se ha representado el mismo espectro del bronce azul, comparado con el espectro para k_F del TiTe_2 , cuyas características de fotoemisión se explican perfectamente a partir del modelo de cuasi-partículas. De esta forma se aprecia la forma anormalmente ancha de las líneas espectrales en el bronce azul, la ausencia de borde de Fermi, y la escasa densidad espectral al nivel de Fermi, así como la gran energía de enlace a la que aparece el pico del espectro.

²¹ El bronce azul de potasio presenta una estructura electrónica formada por dos bandas unidimensionales, siendo k_{F2} el punto en el que la segunda banda dispersiva cruza el nivel de Fermi.

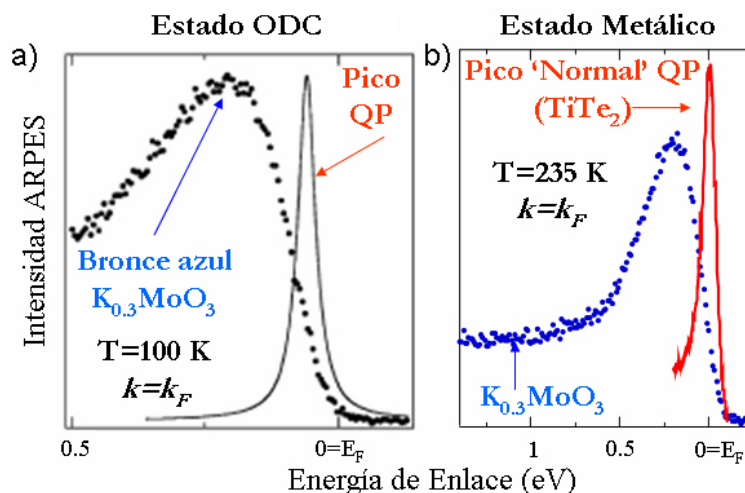


Figura 5.16. a) Comparación del espectro del $K_{0.3}MoO_3$ medido en $k=k_F$ a $T=100K$ en la fase de ODC con un pico lorentziano centrado a una energía correspondiente a la del gap. La anchura asignada es igual a la del pico de la QP para $TiTe_2$ a la misma temperatura. En b) se muestra una comparación entre los espectros del bronce azul y del $TiTe_2$ en el estado metálico (a partir de las referencias [30, 32]).

En un primer lugar se sugirió que las fluctuaciones unidimensionales de ODC podrían estar en el origen de la forma inusual de los espectros de ARPES [33] (a partir de la teoría de Lee, Rice, Anderson [34]). Muchos signos de estas fluctuaciones se encontraban, por un lado en los experimentos de difracción difusa [2] (ver también sección 5.2.3), igualmente la magnitud $2\Delta/k_B T_c \sim 5-12$ para estos materiales [33] resultaba más grande que el valor del campo medio de 3.52. Igualmente se encontraban signos de bandas virtuales correspondientes a la periodicidad de la ODC por encima de la transición [31]. Sin embargo estas fluctuaciones pueden tener en cuenta que cierto peso espectral se desplace lejos del nivel de Fermi en un rango de energía del orden del gap completo, sin embargo no podría explicar el gran “pseudogap” (la ausencia en torno al nivel de Fermi de peso espectral en el estado metálico), ni que la energía de enlace del pico del espectro (ver figura 5.16) sea tan grande, del orden de tres veces el valor del gap.

Se han propuesto diferentes modelos para intentar explicar la forma de estos espectros, introduciendo efectos de correlaciones electrónicas, desde modelos de Líquido de Luttinger con separación de carga y espín a aproximación más apropiadas como sería la del modelo de Luther-Emery que incluye además de la separación carga-espín, “gaps” para las excitaciones de espín, lo cual cualitativamente sería consistente con la ausencia de peso espectral al nivel de Fermi. Sin embargo el “pseudogap” obtenido en los espectros de fotoemisión se extiende sobre un rango de energía más grande que el gap de espín encontrado en ciertos materiales 1D [24, 35]. Igualmente el balance entre las dos bandas dispersivas (holones y espinones) no se ve bien reproducida por los espectros de fotoemisión, lo cual sugiere que estos modelos puedan ser demasiado simplistas para una descripción detallada de las propiedades espectrales de estos materiales cuasi-1D más reales y complejos, si bien, pueden capturar la esencia de su comportamiento unidimensional.

Los avances más recientes en técnicas como la fotoemisión resuelta en ángulo han permitido ganar en resolución y acceder a características, que con los medios anteriores era imposible alcanzar, lo cual ha permitido proponer nuevos modelos para la comprensión de las propiedades espectrales para el bronce azul, y de otros materiales cuasi-1D. El origen de la idea es simple. La característica común de los sistemas de Peierls 1D consiste en una

transición a un metal aislante a baja temperatura conducida por la red, así pues resulta natural considerar la interacción electrón-fonón como fundamental para explicar las propiedades espectrales de estos compuestos. Los estudios más recientes suponen un comportamiento similar al que puede encontrarse en manganitas [36] de tal forma que se sugiere que las cuasi-partículas en el bronce azul $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ y en otros sistemas unidimensionales adquieren un carácter polarónico como resultado de las fuertes interacciones electrón-fonón, las cuales necesariamente están apantalladas pobremente en 1D. Desde el punto de vista cualitativo los electrones no son libres, pero se mueven coherentemente con una deformación local de la red, lo cual incrementará su masa efectiva [30, 31, 37]. Según este modelo la forma de los espectros de fotoemisión quedaría básicamente determinada por fuertes interacciones electrón-fonón y la formación de pequeños polarones de una gran masa y corta longitud de coherencia (~ 10 Å). Es por esto, que las posibles características espectrales debidos a comportamientos tales como el modelo de LL, y la separación de excitaciones de carga y espín, o variaciones de éste como el modelo de Luther-Emery, que incluye gaps en las excitaciones de espín, para estos sistemas de Peierls quedan perdidas o “enmascaradas” por el espectro polarónico. En este caso tan solo se podrían encontrar estos signos espectrales en el extremo del borde del espectro muy cerca al nivel de Fermi. Sin embargo su detección experimental se haría muy complicada debido al poco peso espectral a esa energía de enlace tan pequeña.

Resultados similares se encuentran para el también compuesto 1D $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ lo cual induce a pensar que pueda ser una característica intrínseca determinada por la dimensionalidad del sistema, lo cual requeriría la verificación experimental en otros tipos de compuestos relacionados.

Por el contrario, para el bronce púrpura de Li, $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, el cual presenta igualmente estructura de cadenas cuasi-1D débilmente interaccionantes entre sí y de composición similar al bronce azul, octaedros MoO_6 unidos por sus esquinas y vértices, si bien su intensidad al nivel de Fermi resulta igualmente muy pequeña, parece ser que su comportamiento se explica de forma muy adecuada a partir de un modelo de LL, llegando incluso a afirmarse a este compuesto como el paradigma de este tipo de comportamiento. Sin embargo existen sustanciales diferencias entre ambos bronces, ya que el bronce púrpura de potasio no presenta transición a una ODC, y sí una transición a temperatura mucho más inferior ($T=24\text{K}$) cuya naturaleza aún despierta controversia [20, 33, 38].

En lo que respecta a la transición a un estado de ODC se encuentran algunas de las características típicas descritas en un escenario usual de acoplamiento débil de Peierls, si bien, algunas de ellas no están de acuerdo a lo esperado en esta aproximación. En la figura 5.17 se encuentran representados datos reportados de fotoemisión integrada en ángulo por Gweon y colaboradores [33] los cuales se muestran en buen acuerdo con los primeros datos obtenidos por Dardel y colaboradores [28]. Los datos se midieron en función de la temperatura en una secuencia de 250, 180, 70, 150, 160, 170, 180 K, para conocer la dependencia de los espectros tanto por encima como por debajo de la $T_c = 180$ K. La resolución en energía es de 27 meV, y la apertura angular de $\pm 6^\circ$, siendo la energía del haz incidente $h\nu=13\text{eV}$. Los dos espectros tomados a la temperatura de transición al comienzo y al final de la secuencia resultan ser casi idénticos, de lo cual se deduce que la superficie apenas sufrió deterioros.

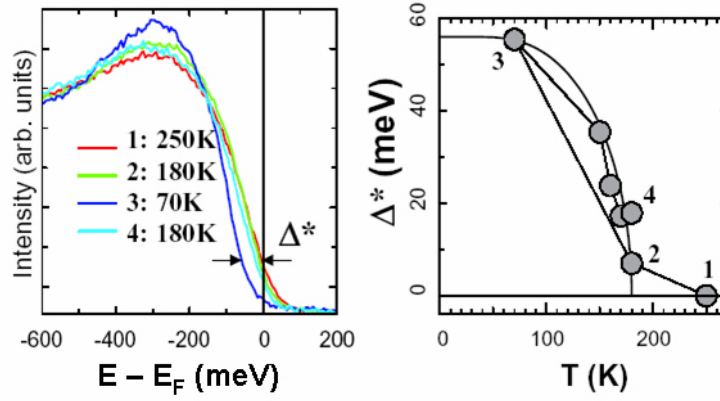


Figura 5.17. a) Espectros de fotoemisión integrada en ángulo en función de la temperatura para el $K_{0.3}MoO_3$ $h\nu = 13$ eV, $\Delta E = 27$ meV, $\Delta\theta = \pm 6^\circ$ b) El parámetro del “gap” Δ^* definido a partir de la figura a en función de la temperatura. La curva gruesa indica la función BCS para el “gap” [33].

Los cambios espectrales que se observan están de acuerdo con los resultados iniciales [28]. En primer lugar se observa la escasa intensidad del espectro al nivel de Fermi, en el estado metálico y la inexistencia del típico borde metálico usual en conductores de mayor dimensionalidad. La segunda característica a destacar es el desplazamiento del borde principal del espectro al nivel de Fermi hacia energías de enlace mayores, indicando la apertura del “gap” (a notar la ausencia de dicho desplazamiento en el bronce púrpura de Li). Es igualmente importante destacar en la figura 5.16.a el incremento de la intensidad según disminuimos la temperatura, como ya se encontró en un principio [28], en torno a los 0.3 eV de energía de enlace, lo cual sucede a una energía anormalmente alta, de acuerdo a lo que cabría suponer teniendo en cuenta la magnitud del “gap” existente. En la figura 5.17.b se representa la variación del gap con la temperatura para los datos representados en a), donde se puede encontrar, a grandes rasgos, una dependencia BCS del “gap” con la temperatura. La estimación del gap da un valor de $\Delta = 56$ meV, consecuente con los primeros trabajos.

En la figura 5.18 se aprecia en mayor detalle, por un lado, el desplazamiento del borde espectral a través de la transición, pero en este caso en los espectros de fotoemisión resulta en ángulo tomados para los dos vectores de Fermi de las dos bandas dispersivas. A temperatura inferior a la temperatura crítica los bordes de ambas bandas se desplazan hacia energías de enlace mayores hasta que un “gap” completo se ha formado.

En la figura 5.18.b muestra en más detalle la dependencia BCS del “gap” con T , $\Delta(T)$. En este caso $\Delta(T)$ se comporta como un parámetro de orden fenomenológico para la transición, el cual se satura por debajo de $T \sim 100$ K para una amplitud de 60 meV. Del valor estimado para el gap y aplicando la relación BCS $2\Delta_0/k_B T_c$ podemos obtener dos importantes conclusiones. Por un lado, para la temperatura de transición y el gap estimado, sustituyendo en la expresión anterior, se obtiene un valor del orden de 5-12, el cual resulta elevado con respecto al valor del campo medio típico de 3.52 [33]. Esto indica la importancia de las fluctuaciones de ODC para este sistema. Por otro lado, considerando la misma expresión BCS [31] y a partir de un análisis de la dinámica de las ODC [39] se obtiene un valor para la temperatura del campo medio en el bronce azul de $T_{CM} \sim 320$ K, muy por encima del valor experimental de 180 K. Sin embargo, tal y como se señaló anteriormente, aún teniendo en cuenta la influencia de las fluctuaciones en el sistema, éstas no son determinantes a la hora de explicar completamente la forma de los espectros de fotoemisión en sistemas de Peierls unidimensionales.

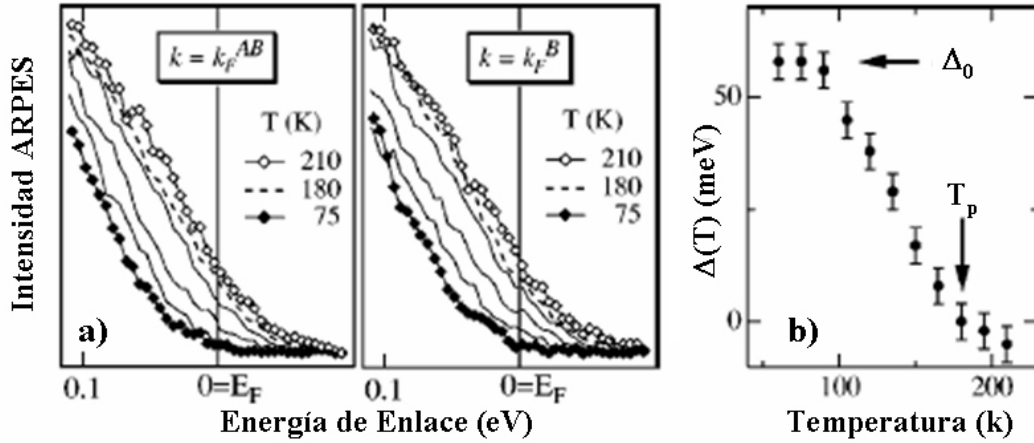


Figura 5.18. a) Evolución con la temperatura del borde de los espectro en torno a E_F para los vectores de Fermi entre $T = 210$ K y 75 K. b) Evolución del gap con la temperatura, extraído a partir del análisis de las CDM (curvas de distribución de momentos). (A partir de la ref. [31])

A pesar de la evidente falta de peso espectral al nivel de Fermi en estos materiales, un análisis más cuidadoso nos permite apreciar una dependencia con la temperatura asociada a la transición de Peierls en las bandas dispersivas.

Esta dependencia se ilustra en la figura 5.19, donde se muestran dos mapas de la intensidad recogidos a 210 y a 75 K cerca del máximo de la segunda banda dispersiva. A 210 K (fig. 5.19.a) si bien el pico del espectro permanece a una energía de enlace finita, se puede observar como una cantidad pequeña pero finita de la intensidad atraviesa el nivel de Fermi, mientras que para el estado de ODC se observa la apertura completa del “gap”.

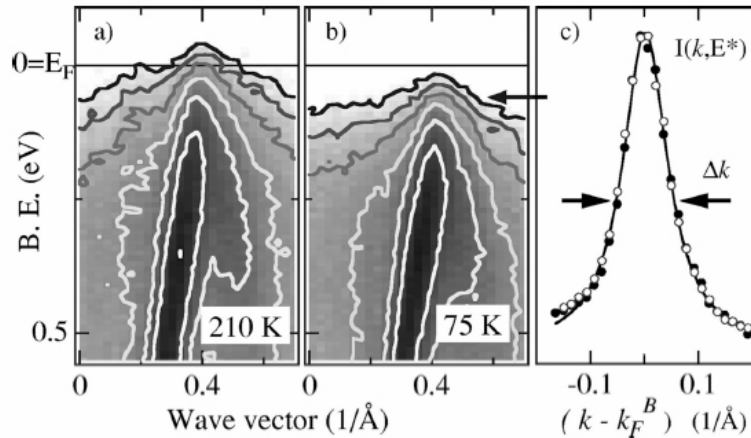


Figura 5.19. a) y b) Estructura de bandas por encima y por debajo de T_c para el bronce azul. c) Curva de Distribución de momentos: los puntos oscuros corresponden a Energía de Enlace=0 y $T = 210$ K. Los puntos blancos corresponden a Energía de Enlace=30 meV ($\Delta = 60$ meV). La línea continua corresponde a un ajuste de una Lorentziana siendo la anchura a media altura de 0.1 \AA^{-1} [31].

En la figura 5.19.c se representa las CDM medida al nivel de Fermi en el estado metálico a 210 K (círculos sólidos) y en el estado de onda de densidad de carga (círculos blancos) para una energía de 60 meV. La línea continua corresponde a un ajuste de una curva lorentziana, cuya anchura a media altura es de 0.1 \AA^{-1} . La curva lorentziana es la firma de una cuasi-partícula que define una superficie de Fermi “oculta”. La anchura de la CDM al nivel de

Fermi, resulta en cierto modo incompatible con el escenario polarónico descrito previamente [31] ya que define una longitud de coherencia para las cuasi-partículas ($l = l/\Delta k$) mucho más pequeña, aparte de independiente con la temperatura.

Los espectros medidos en los puntos k_{F1} , k_{F2} a temperaturas por encima y por debajo de la transición, aparecen representados en la figura 5.20 [33]. En particular cabe destacar, como la transición afecta a ambas bandas, como se desprende del modelo clásico de la transición de Peierls y del encaje de Fermi. Tal y como se vio esquemáticamente en la figura 5.15 se espera que tras la transición, la relación de dispersión $\varepsilon(k)$ se vea reemplazada por $-\sqrt{\varepsilon(k)^2 + \Delta^2}$. Es decir, se esperaría del pico más cercano al nivel de Fermi un desplazamiento del orden de la apertura del gap, lo cual no se aprecia para ninguno de los dos k_F , observándose más bien una redistribución de la intensidad en el pico. Éste comportamiento, por ejemplo, si se observa claramente para el material de ODC a alta temperatura, SmTe_3 [40].

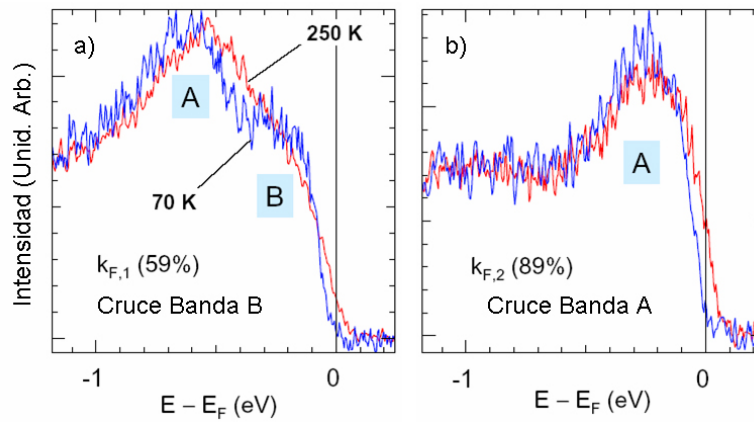


Figura 5.20. Dependencia con la temperatura de los espectros de ARPES correspondientes a los cruces con la superficie de Fermi de las dos bandas, A y B, en el bronce azul de K [33].

Para terminar de enumerar los signos que evidencian la transición de Peierls en este material, se muestran en la figura 5.21 la dispersión de bandas del bronce azul, señalando el vector de encaje que se desprende de dicha dispersión y de acuerdo a cálculos teóricos y estudios previos. Se aprecian signos evidentes de bandas *virtuales*, dobladas sobre si mismas. Que aparezcan estas bandas a temperaturas superiores a la transición resultan en un nuevo signo evidente de la importancia de las fluctuaciones de ODC en este tipo de compuestos unidimensionales.

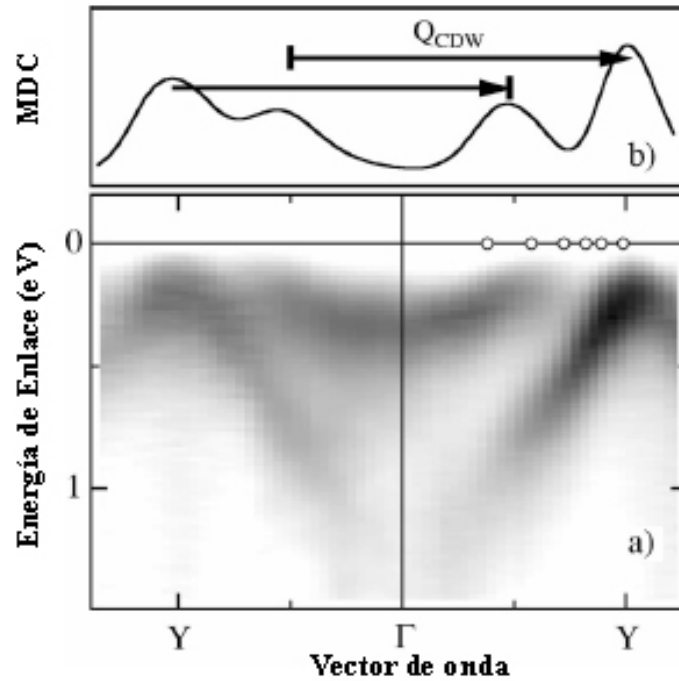


Figura 5.21. a) Estructura de bandas a lo largo de la dirección ΓY . b) CDM extraída de (a) para una energía de $E = 30 \text{ meV}$, mostrando el vector de encaje entre las superficies de Fermi [31].

Por último, cabe destacar, un último comportamiento extraño encontrado en el bronce azul $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, el cual tiene que ver con una dependencia con la temperatura encontrada para los vectores de Fermi de dicho compuesto, para el cual no se ha encontrado ninguna explicación razonable.

Así pues, hasta el momento ninguno de los modelos teóricos resultan totalmente consistentes con la forma de los espectros de fotoemisión obtenidos en estos materiales 1D. Si bien ciertas características de ellos parecen estar ligadas a su estructura unidimensional, es necesario seguir contrastando este modelo con otros materiales para poder dilucidar que es inherente a la dimensionalidad del sistema, o que es propio de él mismo.

5.4.2. Resultados en sistemas-2D:

- Fases Magneli $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ y $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

La primera observación de la apertura incompleta de un gap de onda de densidad de carga en sistemas de dos dimensiones fue encontrada en la fase Magneli ortorrómbica $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ [41].

Una de las primeras características a notar, con respecto a lo que ocurría en los materiales unidimensionales $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ o el $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ es la existencia de un borde de Fermi, tanto en los espectros a temperatura ambiente como en los medidos a baja temperatura, lo cual se corresponde con una transición metal-metal en la cual el gap no se abre en toda la zona completa de Brillouin. El gap varía en tamaño con el vector de onda, llegándose obtener un valor máximo de 60 meV . Los datos indican una apertura parcial del gap en determinadas zonas de la SF.

En la figura 5.22 se muestran los principales resultados obtenidos en la fase η - Mo_4O_{11} aparecidos en un estudio de ARPES llevado a cabo por Sato y colaboradores[42]. En las partes a) y b) de la figura se representan espectros de fotoemisión en función de la temperatura para dos k_F representativos de la superficie de Fermi del compuesto, señalados con los puntos a y b en la figura 5.22.c. En la parte 5.22.a es evidente la apertura de un “pseudogap” al nivel de Fermi, con el desplazamiento del borde principal del espectro hacia energías de enlace más altas. Se aprecia igualmente una apreciable intensidad al nivel de Fermi tanto para los espectros por encima, como por debajo de la temperatura de transición al primer estado de ODC ($T_c = 105$ K) como corresponde a la transición metal-metal asociada. Dicho gap no se encuentra en el punto b de la SF, lo cual resulta consistente con el modelo de encaje escondido para el η - Mo_4O_{11} . El recuadro insertado en la figura 5.22.a corresponde a la densidad espectral de estados, la cual se obtiene dividiendo la intensidad de fotoemisión por la función de distribución Fermi-Dirac a la temperatura dada convolucionada con la función gaussiana resolución del sistema (ver por ejemplo referencias [42, 43]). Se observa una disminución de la densidad de estados en un rango que va desde el nivel de Fermi hasta los 40 meV indicando la desaparición de portadores en esta zona de la SF correspondiente a la apertura del gap

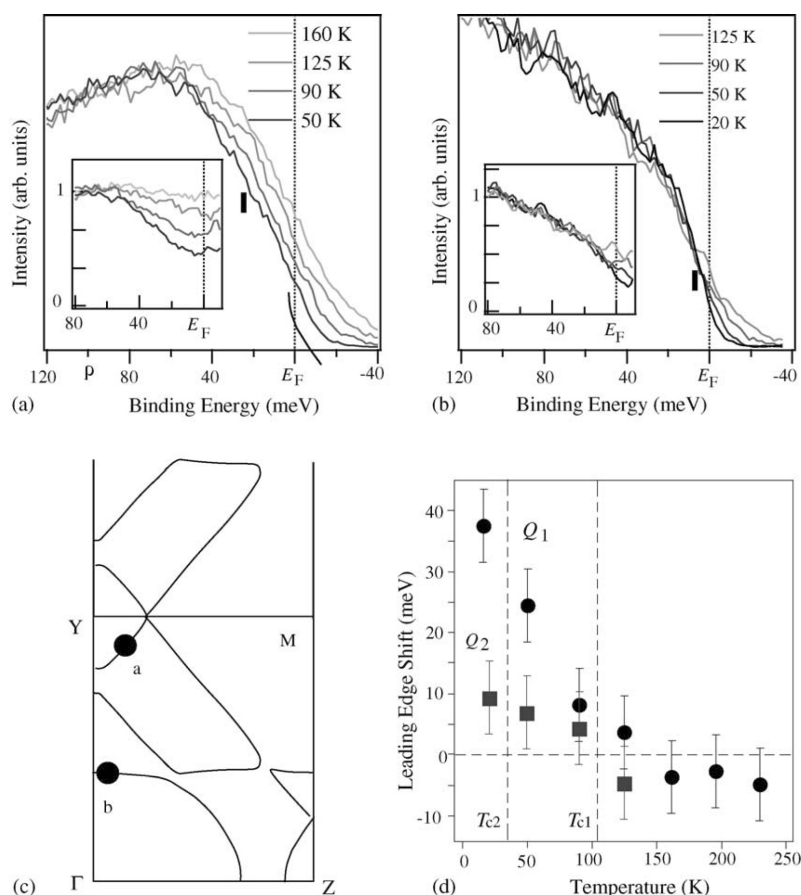


Figura 5.22. a) y b) Espectros de ARPES en la fase magneli monoclinica η - Mo_4O_{11} dependientes de la temperatura medidos en dos puntos representativos de la SF, a y b , mostrados en c). Los recuadros indican la densidad de estados espectral obtenida dividiendo la intensidad de fotoemisión de cada espectro por la función de distribución de Fermi-Dirac a cada temperatura convolucionada con la función resolución gaussiana. d) Variación con la temperatura del borde espectral en los puntos a y b [42].

En la figura 5.22.d se ha representado la amplitud del gap para cada uno de los puntos de la superficie de Fermi. En el punto a se esperaría el encaje de la SF tras la primera

inestabilidad de ODC, mientras que el punto *b* correspondería al encaje de la SF remanente en la segunda inestabilidad de ODC que el óxido presenta (ver capítulo IV). Para el punto *a*, el valor del gap máximo que se encuentra es del orden de 35 meV, mientras que para la segunda transición el valor del gap es mucho más pequeño, del orden de 10 meV.

Estos datos, sin embargo, muestran un cierto desacuerdo con otros de reciente aparición [44] realizados por Gweon y colaboradores. Por un lado existe una ligera discrepancias en la estimación del gap para la primera transición de ODC. Por otro lado en los datos más recientes se encuentra un incremento en la intensidad según decrece la temperatura en los espectros tomados en un punto equivalente al *a* indicado en la figura 5.22.c a una energía de enlace de unos 50 meV. Este incremento no se encuentra en los espectros mostrados en la figura 5.22.a.

- **Espectroscopía de efecto túnel (STS) en el KM_6O_{17}**

Tanto en el bronce púrpura de Na como de K, no existen, hasta donde conocemos, estudios de fotoemisión para el estado de ODC. Los únicos estudios en el estado de ODC corresponden al estudio por microscopia de efecto túnel y espectroscopía de efecto túnel ya presentados en la sección 5.2.3 [14]. Mediante espectroscopía de efecto túnel se obtiene un resultado en cierta forma similar a los que pueden obtenerse mediante fotoemisión: Se puede evaluar la densidad de estados tanto los ocupados por debajo del nivel de Fermi como los desocupados; teniendo en cuenta que estos resultados están resueltos en el espacio real y no en el espacio recíproco, como en ARPES. En la figura 5.23 se muestra las medidas de espectroscopía de efecto túnel realizadas a temperatura ambiente y a 40 K, donde se puede observar una disminución de la conductancia por efecto túnel cerca de E_F en un rango de energía $2\Delta = 300 \pm 50$ meV. Dicha disminución corresponde a la disminución de la densidad local de estados debido a la desaparición parcial de la SF tras la transición a ODC. Se encuentra igualmente que la densidad local de estados disminuye en un factor de 2, lo cual está de acuerdo a estudios previos que preveían una reducción en la densidad de estados al nivel de Fermi en un factor de 2 o 3 [11].

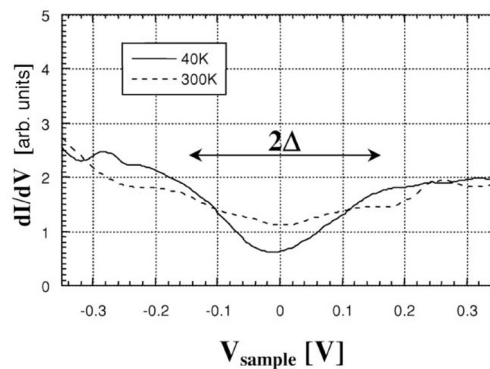


Figura 5.23. Curvas de espectroscopía efecto túnel medidas en el bronce púrpura KM_6O_{17} a temperatura ambiente (línea discontinua) y 40 K en el estado de ODC (línea continua) donde se observa una disminución importante a baja temperatura de la conductancia de efecto túnel en torno a E_F [14].

- **Resultados en otros materiales: Evidencia experimental del encaje de Fermi.**

La primera observación experimental directa de la superficie de Fermi para un estado de ODC se realizó en el SmTe_3 [40], mostrada en la figura 5.24. El SmTe_3 es un compuesto

bidimensional que presenta un estado de ODC a alta temperatura con un “gap” mucho más grande que los que se han descrito en secciones anteriores. Usando un método de medida directa de la SF como el descrito en el capítulo II, se midió la SF a temperatura ambiente de este material, encontrándose la primera evidencia directa de encaje imperfecto en la SF en el estado de ODC de un material. Los cálculos teóricos para la SF se han representado mediante las líneas continuas blancas para un cuarto de la zona de Brillouin, e igualmente se indica el vector de encaje. Se puede observar que la intensidad de fotoemisión es muy reducida a lo largo de las porciones paralelas de la SF interior y exterior, las cuales son “encajadas” por el vector de encaje. Los espectros de fotoemisión revelan un amplio gap de energía en estas porciones de alrededor $\Delta \sim 0.4\text{eV}$. El encaje no es totalmente perfecto debido a que las dos porciones no son exactamente paralelas. Esta fue la primera confirmación experimental clara de que el concepto de encaje de la SF está en el origen de la formación de ODC inconmensuradas en sistemas cuasi-2D.

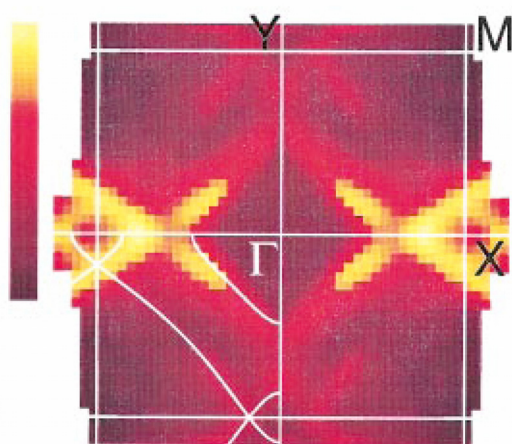


Figura 5.24. Mapa de la SF del SmTe_3 . El encaje óptimo entre la parte interior y exterior de la SF se alcanza por el vector experimental observado q_N .

5.5. Resultados experimentales en el bronce púrpura de potasio $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$.

5.5.1. Preparación y orientación de las muestras.

Las muestras del bronce púrpura de potasio fueron crecidas y preparadas mediante una técnica de reducción electrolítica como se describe en la referencia [1], a partir de una mezcla fundida de K_2MoO_4 y MoO_3 repartidos según una relación molar de 1 a 4.9. Como resultado se obtenían mono-cristales de forma hexagonal de un color púrpura con un brillo característico y fácilmente exfoliables (“clivables”), pudiéndose alcanzar dimensiones máximas de hasta $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}$.

Las muestras son montadas sobre portamuestras de cobre, de forma que puedan ser utilizados a baja temperatura y enfriadas por contacto térmico por He líquido. En la figura 5.25 aparece fotografiada uno de los monocristales típicos de $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ medidos, sobre el porta muestras de Cu. Las muestras eran pegadas sobre el portamuestras usando un

pegamento de epoxy de Ag de ultra alto vacío. Las muestras eran clivadas en el interior de la cámara de preparación en ultra alto vacío, siendo la presión base $\sim 10^{-10}$ mbars.

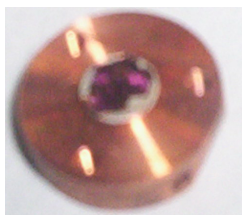


Figura 5.25. Muestra montada sobre un soporte de cobre.

En la figura 5.26.a aparece una fotografía de uno de los LEED tomado a una energía de 20.2 eV, de donde podemos observar por un lado la calidad cristalina de la muestra, y por el otro la simetría hexagonal correspondiente a la estructura trigonal en el plano ab.

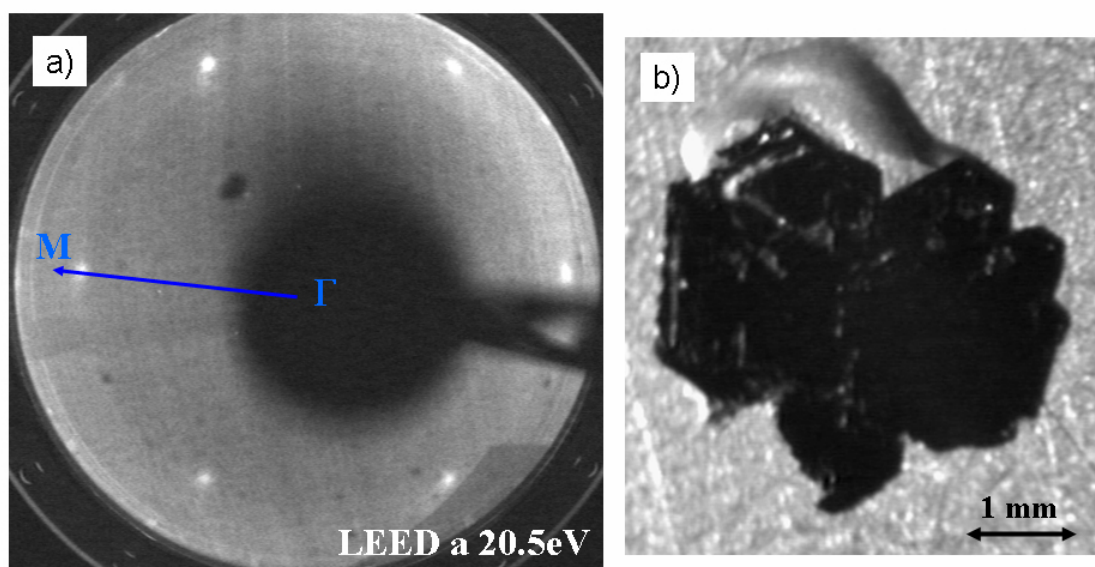


Figura 5.26. a) Orientación por LEED para una energía del haz de electrones de 20.5 eV, después de clivar, donde se observa la simetría hexagonal en el plano y se indica la dirección de alta simetría ΓM . b) Fotografía de la muestra

En cuanto a la orientación de la muestra, en primer lugar se orienta “*ex-situ*” mediante el láser con el objetivo de evitar que la muestra se encuentre inclinada en el montaje del portamuestras [45]. Una vez comprobado y corregida (en su caso) la inclinación de la muestra, ésta es introducida en el sistema de ultra-alto vacío. En la cámara de preparación es clivada, es decir, la muestra preparada previamente con un adhesivo pegado a su superficie, y éste se arranca, una vez que se haya alcanzado la presión de trabajo. El plano de exfoliación o *clivaje* corresponde a la separación entre las capas de octaedros, de tal forma que la superficie de la muestra se encuentra limpia y lista para ser medida.

Tras esta preparación previa, es muy importante en un experimento de ARPES determinar con la mayor precisión posible las direcciones de alta simetría y la normal del sistema. Para determinar las direcciones de alta simetría se hace un estudio de la modulación de la intensidad de fotoelectrones provenientes del pico de fotoemisión del Mo 3d para una energía del fotón de $h\nu = 500$ eV en función del ángulo azimutal de la muestra φ_{muestra}

representado en la figura 2.20 con el analizador situado a unos 45° de la normal de la muestra, y siendo el ángulo de incidencia del haz de fotones igualmente de 45° . Un barrido azimutal de estas características pone de manifiesto el proceso de difracción de fotoelectrones del nivel interno 3d del Mo como aparece indicado en la figura 5.28. Igualmente un holograma de los niveles 3d del Mo [17] se ha incluido en la figura 5.27 obtenido para $h\nu = 1254\text{eV}$, poniendo de relieve la simetría particular de este material. Las modulaciones de intensidad medidas son el resultado del entorno estructural del átomo de Mo en la red del cristal. Una descripción más detallada de esta técnica puede encontrarse en la tesis doctoral de M. E. Dávila [46].

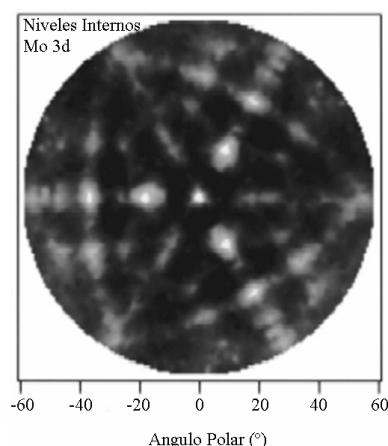


Figura 5.27. Mapa de la intensidad angular de los niveles internos Mo 3d obtenido por difracción de fotoelectrones a $h\nu=1254\text{eV}$ [17].

De la figura, en primer lugar se observa que puede ser descompuesta en tres partes iguales de 120° cada una, lo que refleja la simetría trigonal del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$. A partir de dicho barrido azimutal se puede establecer una relación entre el ángulo φ_{muestra} y las direcciones de alta simetría $\overline{\Gamma M}$ y $\overline{\Gamma K}$ como se ha representado en la figura.

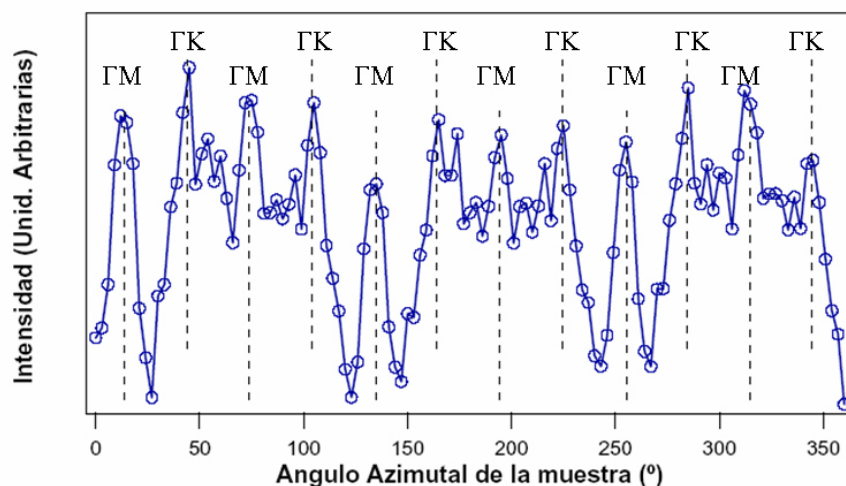


Figura 5.28. Espectro azimutal tomado a una energía de fotón $h\nu = 500\text{ eV}$ para el pico de fotoemisión Mo 3d, donde se han señalado las diferentes direcciones de simetría del cristal.

Para determinar la normal, se selecciona el ángulo azimutal de la muestra, φ_{muestra} , correspondiente a la dirección $\overline{\Gamma M}$. Después, para una energía del fotón $h\nu = 34\text{ eV}$ se hace un espectro polar, como el mostrado en la figura 5.29, moviendo el analizador en el plano

horizontal, es decir variando $\theta_{\text{analizador}}^{\text{par}}$ (figura 2.20). De esta forma se obtiene la intensidad de fotoelectrones al nivel de Fermi en función del ángulo polar. Esto nos da un espectro formado por dos picos, que en realidad corresponden a la misma estructura pero a un lado y otro de la normal, con lo cual el ángulo de la dirección normal queda determinado por el punto medio de la distancia entre ambos picos.

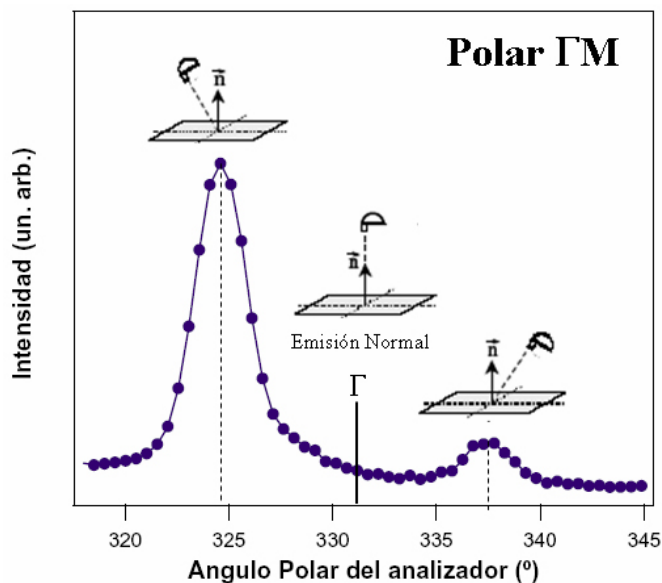


Figura 5.29. Espectro polar variando el ángulo polar del analizador, al nivel de Fermi, variando el ángulo a lo largo de la dirección ΓM , siendo la energía de fotón 34 eV.

5.5.2. Caracterización de la estructura electrónica en el estado normal y el de onda de densidad de carga.

- **Banda de Valencia:**

La estructura de la banda de valencia en estos materiales es bastante típica y suele coincidir con la que aparece en otros bronce de baja dimensionalidad tales como se vio para el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ o en monofostatos de tungsteno, $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ [17, 47]. En la figura 5.30 aparecen nuestros datos experimentales correspondientes a la dispersión de la banda de valencia a lo largo de las direcciones de alta simetría $\overline{\Gamma M}$ y $\overline{\Gamma K}$. Se encuentran tres zonas diferenciadas claramente en estos espectros. Primero una zona a partir del nivel de Fermi de anchura típica de 1 eV la cual corresponde a la banda de conducción. Segundo, una zona completamente despoblada centrada a una energía de enlace de 2 eV que corresponde al gap entre las bandas de valencia y conducción, y finalmente una zona que se extiende entre los 2.6 eV y los 9 eV de mucha mayor intensidad que se relaciona con la banda de valencia.

La banda de conducción, de anchura del orden de 1 eV, es la que corresponde a los electrones de conducción que provienen de los electrones Mo 4d, los cuales como ya se ha visto, están en el origen de las inestabilidades de estos materiales.

Después se extiende una amplia zona entre los 1 y aproximadamente 2.5 eV, la cual no presenta ningún tipo de característica de fotoemisión. Esta zona completamente despoblada para superficies limpias (recién *clivadas*) son típicas en este tipo de compuestos y aparecen tanto en los monofosfatos de tungsteno, como en bronce y óxidos de molibdeno. Esta zona,

si bien no está relacionada con su baja dimensionalidad o su habilidad de presentar transiciones de Peierls, tiene que ver con sus estructuras cristalógicas, la simetría local de las posiciones de los metales de transición y la hibridación resultante [47].

Esta zona intermedia sirve igualmente para monitorizar la calidad cristalina de la muestra. Según aumenta el tiempo de exposición de la superficie de la muestra al haz de fotones se provoca la creación de defectos superficiales vía la desorción foto-estimulada de átomos de oxígeno por encima del umbral de absorción $4p \rightarrow 4d$ [17]. El efecto final en los espectros, es por un lado la reducción en la intensidad de las bandas de Mo 4d junto al nivel de Fermi, a la vez que la densidad de estados en la zona des poblada aumenta progresivamente alrededor de los 2 eV. Esto nos va a permitir tener un control continuo sobre la calidad de la superficie cristalina de la muestra durante los experimentos.

Finalmente entre aproximadamente los 2.6 y los 9 eV, se encuentra la zona correspondiente a la banda de valencia de muchísima mayor intensidad con respecto a la banda de conducción. De los espectros mostrados tanto en las dispersiones $\overline{\Gamma M}$ como $\overline{\Gamma K}$ se encuentra que la banda de valencia está estructurada y se pueden encontrar al menos cuatro componentes resueltas. Estas reflejan los diferentes estados de enlaces obtenidos por hibridación entre los niveles atómicos O_{2p} y Mo_{4d} . Estas cuatro componentes revelan una simetría octogonal [48]. Además conforme aumenta el tiempo de medida, los espectros de la banda de valencia se suavizan, perdiéndose la resolución de las diferentes componentes.

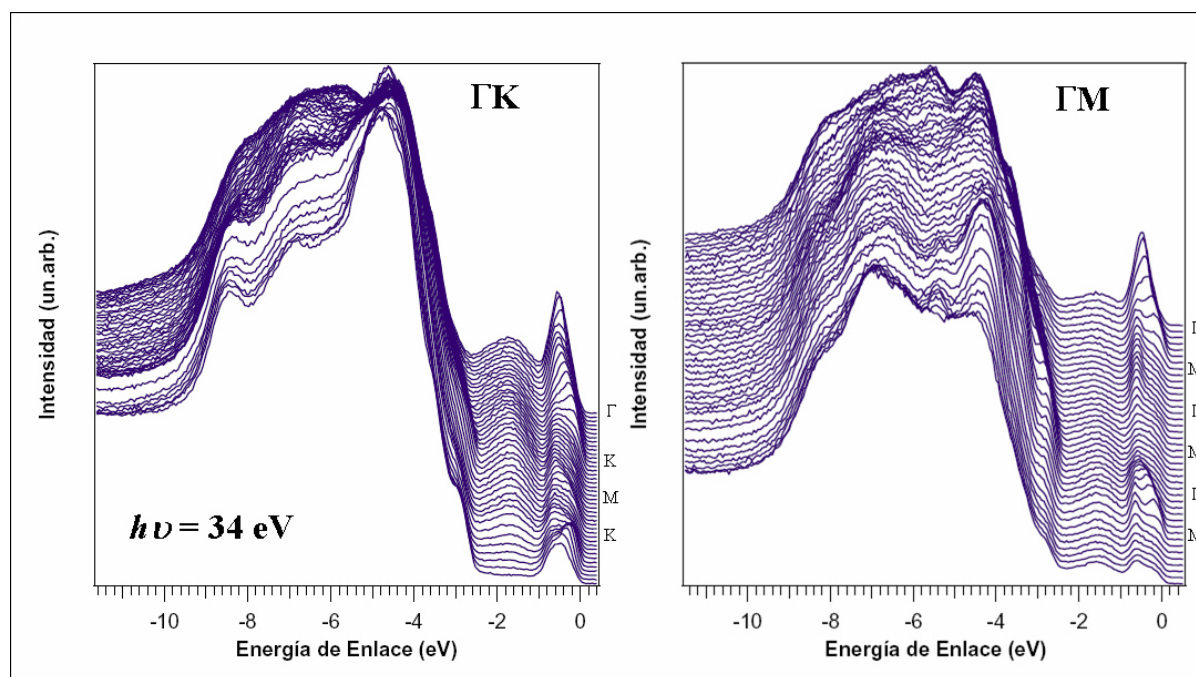


Figura 5.30. a) CDEs para la banda de valencia en el bronce púrpura de K a lo largo de las direcciones $\overline{\Gamma M}$ y $\overline{\Gamma K}$ para una energía de fotón de 34 eV.

- **Banda de conducción a lo largo de la dirección $\overline{\Gamma M}$.**

Para caracterizar la estructura electrónica del bronce púrpura de K se ha medido la dispersión de bandas a lo largo de las direcciones de alta simetría del material, tanto a temperatura ambiente, como en su estado a baja temperatura. En particular nos centraremos en la dirección $\overline{\Gamma M}$, ya que tal y como se explicó previamente (ver por ejemplo figuras 5.10,

5.11 o 5.12), es la dirección a lo largo de la cual se produce el “*encaje*” en la superficie de Fermi, y por lo tanto donde se espera la apertura de un gap al nivel de Fermi, para el k_F en esta dirección. De esta forma evaluaremos como la transición a ODC afecta a la estructura de bandas.

En la figura 5.31 se han representado las CDE obtenidas en función del ángulo de detección a lo largo de la dirección ΓM [49]. A la izquierda se han representado las curvas correspondientes al estado metálico, mientras que a la derecha aparecen las que caracterizan el estado de ODC. La dispersión de bandas en el estado metálico se midió para una energía de fotones de 33.75 eV y a temperatura ambiente, mientras que para el estado de ODC la temperatura era de 32.5 K y la energía del haz de 34 eV. Todos los espectros representados en la figura 5.31 fueron normalizados con respecto al fondo espectral integrado entre 1 y 1.5 eV. Ambas bandas fueron medidas en la geometría de detección par descrita en el capítulo II.

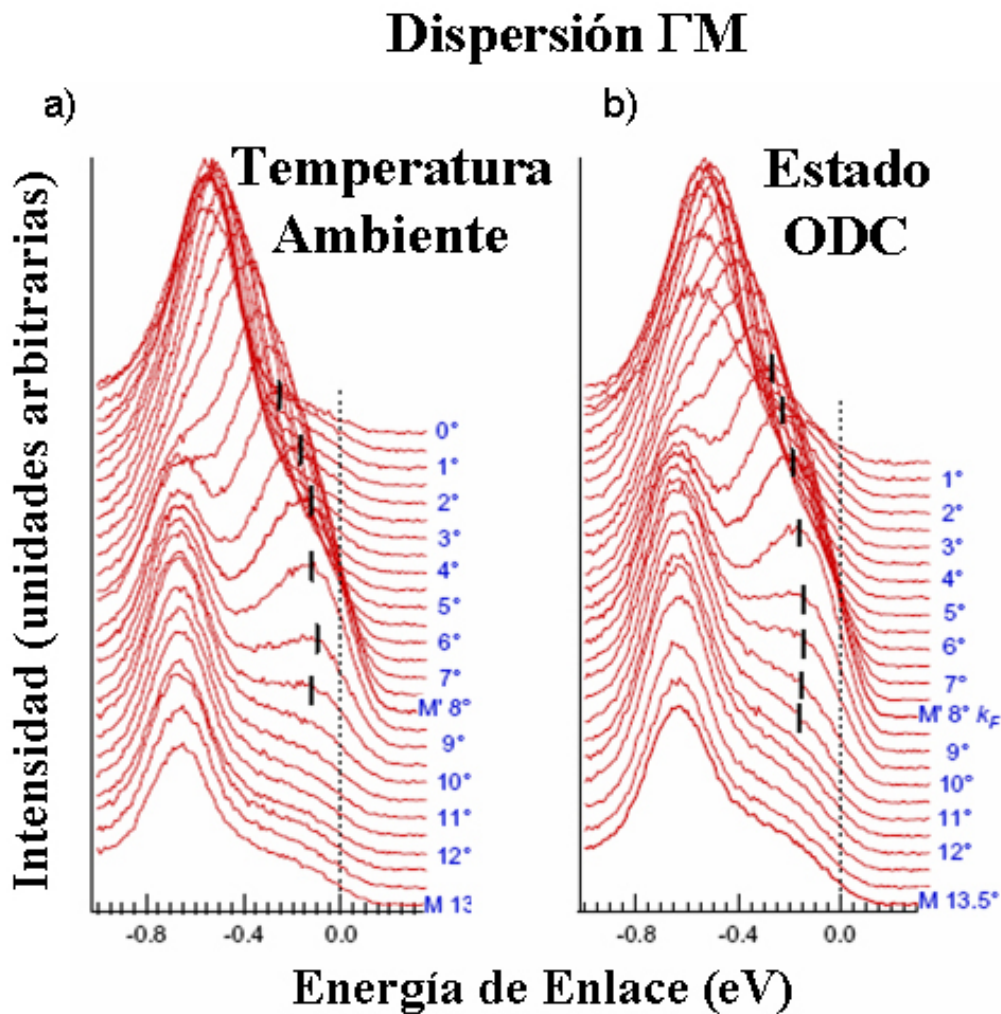


Figura 5.31: CDEs a lo largo de la dirección ΓM en a) el estado de ODC a $T = 32.5\text{ K}$ b) para el estado metálico y la comparación para distintos puntos de k seleccionados .

En ambas figuras comprobamos la existencia de dos bandas dispersivas independientes. En primer lugar encontramos una banda no dispersiva en torno a los 0.6 eV de energía de enlace. En segundo lugar aparece una banda dispersiva y que tras una exploración visual de las bandas parece cruzar el nivel de Fermi en torno a un ángulo de emisión de 8° (se ha denotado este punto de cruce como M').

El primer hecho destacable de estos espectros es la presencia de una intensidad de fotoemisión apreciable al nivel de Fermi, a diferencia de que sucede en compuestos cuasi-1D tales como el bronce azul de potasio, o el $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, como corresponde a la metalicidad de estos compuestos. En el bronce azul la presencia de este “gap” incluso en el estado metálico se discutía como una posible característica inherente a la dimensionalidad del sistema. Sin embargo, en el caso del bronce púrpura de potasio, al igual que sucedía en el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ o materiales similares que responden al modelo de encaje escondido y que pueden ser vistos como formados por cadenas 1D entrelazadas entre sí y débilmente interaccionantes este comportamiento parece no presentarse. La segunda característica, en este caso común a todos estos bronces, es la anchura anormalmente grande que presenta el pico de fotoemisión, del orden de 0.4 eV.

Como ya se ha mencionado, en sistemas descritos por el modelo de cuasi-partículas del Líquido de Fermi, la anchura de los picos de fotoemisión está relacionada con el tiempo de vida de dichas cuasi-partículas. Existen tres procesos de dispersión que pueden influenciar principalmente la anchura y el tiempo de vida de las cuasi-partículas: las interacciones electrón-electrón; interacciones electrón-fonón; o la dispersión por impurezas o defectos. La anchura de la banda de conducción no se ve afectada por los estados que pueden presentarse en el gap y que son característicos de impurezas o defectos en la superficie, como pueden ser los producidos si la muestra no se ha clivado bien lo cual puede implicar la formación de terrazas.

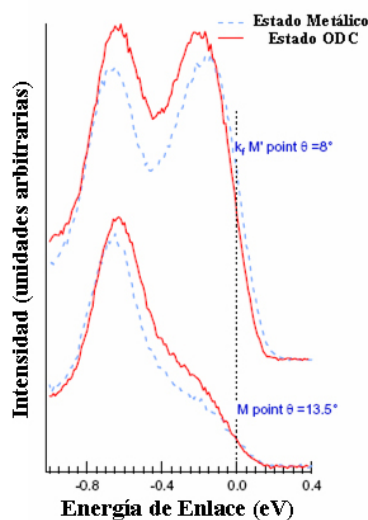


Figura 5.32: Comparación de espectros correspondientes a distintos puntos de la Zona de Brillouin.

En la figura 5.31 se han incluido unas pequeñas marcas que sirven como guía visual para indicar la forma en que la banda dispersa. Según parece apreciarse el pico de la característica dispersiva parece algo desplazado hacia energías de enlace mayores. En la figura 5.32 se han representado dos espectros correspondientes a dos puntos diferentes de la zona de Brillouin. Por un lado los espectros correspondientes al punto M de la zona de Brillouin ($k = 0,66 \text{ \AA}^{-1}$), y por el otro al espectro para el cual la banda parece cruzar el nivel de Fermi (punto M'). De esta forma podemos comprobar, como al igual que ocurría para la fase ortorrómbica $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ [41] que el gap se abre solo parcialmente, siendo máxima la apertura de dicho gap cercana a la zona en la que la banda atraviesa el nivel de Fermi a temperatura ambiente. Mientras que en el punto M no se aprecia ningún desplazamiento del borde del

espectro al nivel de Fermi, si se aprecia un ligero desplazamiento del borde espectral en el punto M' .

Las CDE de la figura 5.31 se han representado en un diagrama de dispersión de bandas siguiendo el esquema descrito en la sección 2.3.5 en una escala de colores. Para lograr un mayor contraste y de forma que las bandas puedan ser apreciadas de manera más nítida se eligió una escala de colores para la intensidad que aumenta siguiendo la secuencia de colores verde-rojo azul. La dispersión de bandas a lo largo de la dirección ΓM aparecen representados en la figura 5.33 para el estado metálico a T ambiente, y en la figura 5.34 para el estado metálico de ODC.

Sobreimpuestas (líneas discontinuas blancas) a las bandas experimentales se han representado las bandas teóricas presentadas en la figura 5.8 [3], las cuales se han multiplicado por un valor de 2.95 con el fin de poder comparar de forma cualitativa con las bandas experimentales. Dicho factor de forma que las bandas no dispersivas, tanto experimental, como teórica coincidieran (de la misma forma que se explicó en el capítulo IV para las bandas del $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$).

Si bien los primeros estudios de bandas teóricas calculadas por la aproximación de ligaduras fuertes muestran un acuerdo más que aceptable desde el punto de vista cualitativo [3], desde el punto de vista cuantitativo subestimaban la energía de enlace de las bandas en torno a un factor de 3. Una vez más, en el caso del bronce púrpura de K, el acuerdo experimento-teoría resulta excelente, si bien la gran anchura de los picos de fotoemisión dispersivos impiden discretizar las dos bandas dispersivas teóricas.

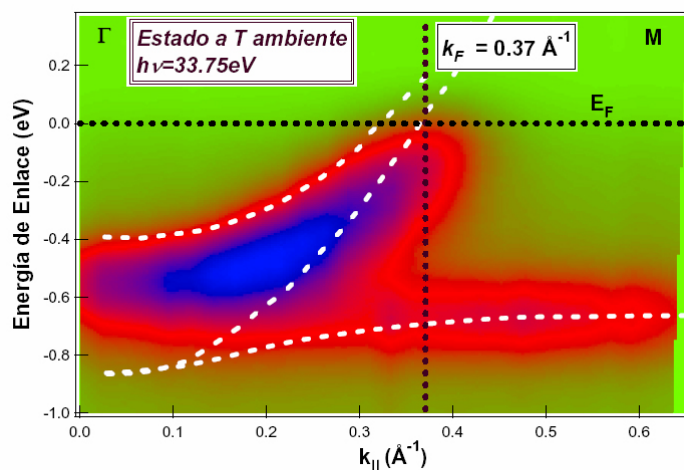


Figura 5.33. Dispersión de bandas en el estado normal a T ambiente en la dirección ΓM : Diagrama en escala de colores de las curvas CDEs de la figura 5.31.a. La intensidad (en unidades arbitrarias) aumenta del verde, azul al rojo. Las líneas blancas discontinuas corresponden a los cálculos teóricos por ligaduras fuertes representados en la figura 5.8 multiplicados por un factor de 2.95.

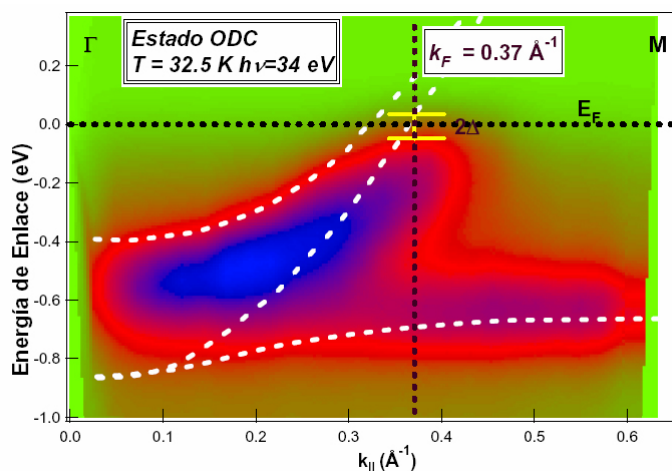


Figura 5.34. Dispersión de bandas en el estado ODC a $T=32.5$ K en la dirección ΓM

El vector de Fermi k_F ha sido estimado a partir de las curvas de distribución de momentos (CDM), mostradas en la figura 5.35. Estas curvas representan la intensidad de fotoemisión en función de la componente paralela del momento, $k_{||}$, al nivel de Fermi (en realidad corresponden a la integración en una ventana de ± 20 meV). Para obtener una estimación para el k_F se ajustaron dichas curvas a una curva de tipo lorentziana (representadas por las líneas continuas) resultando el valor máximo del pico para un momento $k_F = 0.37 \text{ \AA}^{-1}$ en la curva a T ambiente, siendo el error experimental en la estimación de k para esta energía del fotón de $\pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$, y la anchura a media altura para los dos estados de 0.13 \AA^{-1} .

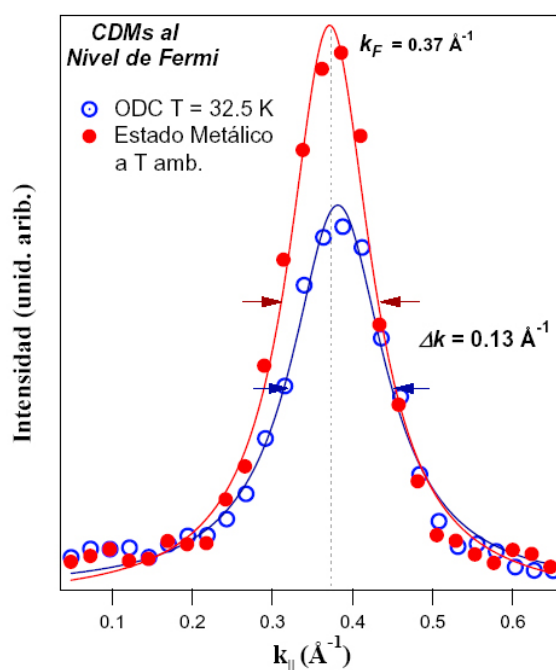


Figura 5.35 CDM al nivel de Fermi para el estado a T ambiente (círculos sólidos rojos) y en el estado de ODC (circunferencias azules). Las líneas continuas corresponden a los ajustes a curvas lorentzianas, ambas con anchura a media altura de 0.13 \AA^{-1} .

Como se puede ver en la figura el vector de Fermi para el estado de ODC diferiría muy ligeramente del obtenido a temperatura ambiente (0.01 \AA^{-1}) con lo que resulta muy difícil suponer la posible y extraña dependencia del vector de Fermi con T observada en el bronce azul. Comparando estos resultados como los mostrados para el bronce azul o los que se

encuentran para el también compuesto 1D $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ (figura 5.19.c) se encuentra una dependencia similar para estas curvas. Las curvas son del tipo lorentziana y una anchura a media altura similar. Esta dependencia era uno de los signos mostrados en estos materiales para indicar la formación de pequeños polarones con una gran masa y una corta longitud de coherencia ($\sim 10 \text{ \AA}$) y que estos autores suponían como un posible característica genérica de sistemas de Peierls 1D.

Un hecho a destacar es la apreciable disminución de la intensidad al nivel de Fermi en el estado de ODC, lo cual es perfectamente compatible a la apertura de un pseudo-“gap” en el cruce de la banda del nivel de Fermi, como cabría esperar, manteniendo sin embargo su carácter metálico.

Para comprobar si las bandas se ven afectadas y cómo al nivel de Fermi en el lugar en el que es esperable la aparición del gap se realizaron medidas de mayor resolución en esta región mostradas en la figura 5.36. Igualmente estas medidas se han representado como un contorno de intensidades en la figura 5.37 (cada línea de contorno equivale a zonas con la misma intensidad) con el objetivo de apreciar mejor los cambios que se producen. De nuevo, para la figura 5.36 se han incluido las bandas teóricas, en trazos azul marino. Resulta remarcable la coincidencia de las bandas teóricas (las cuales fueron multiplicadas por un factor de 2.95) con las bandas experimentales, resultando coincidir el k_F obtenido a partir del ajuste de las curvas de distribución de momentos con el cruce de Fermi de la banda dispersiva a más alta energía de enlace. La línea discontinua de trazos violeta representa una guía visual para seguir la dispersión de las bandas y observar mejor los cambios producidos tras la transición de fase a baja temperatura [49].

En primer lugar es interesante observar la pérdida de intensidad al nivel de Fermi en el estado de ODC con respecto al estado metálico a temperatura ambiente. Es posible comprobar como la banda experimental dispersiva a temperatura ambiente cruza directamente el nivel de Fermi, sin variación apreciable de su pendiente, ni cambio de curvatura alguno. En el contorno de intensidades de las bandas podemos evaluar el cruce al nivel de Fermi atendiendo a la escala de colores de los contornos. Por ejemplo vemos que las líneas de los contornos en verde atraviesan sensiblemente el nivel de Fermi, mientras que en el estado de ODC quedan justo a este nivel. También se aprecia que para energías por encima del nivel de Fermi, la banda dispersiva llega a cruzar con una intensidad apreciable hasta aproximadamente 0.16 eV por encima de la energía de Fermi, mientras que en el estado de ODC, esta intensidad es apreciable hasta un valor de 0.13 eV; todo lo cual parece estar de acuerdo e indicar la apertura de un “gap” parcial en el estado de ODC. El hecho de que se aprecie parte de la banda por encima del nivel de Fermi responde principalmente debido a la temperatura no cero y a la resolución instrumental.

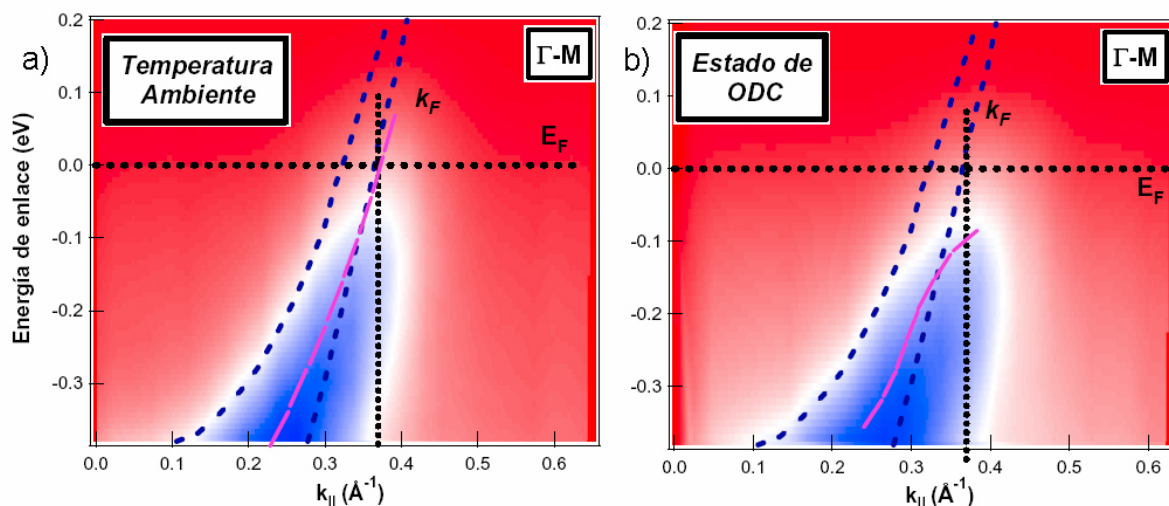


Figura 5.36. Zoom de las bandas de las figuras 5.33 y 5.34 en la zona cercana al nivel de Fermi. La intensidad crece del rojo-blanco-azul. La línea rayada violeta es una guía visual para seguir la dispersión de la banda [49].

Igualmente es apreciable el cambio en la dirección de la banda dispersiva, como se intenta señalar con el trazo púrpura discontinuo como guía visual. Es evidente como mientras la banda dispersa y cruza el nivel de Fermi sin aparente variación en su pendiente para el estado a T ambiente, sí se observa un “abombamiento” o “achataamiento” en la intensidad y en la dispersión de la banda en el estado de ODC según la banda se va aproximando a la energía de Fermi, lo cual sería consistente en cierto modo con la predicción para las bandas en un modelo de acoplamiento débil clásico de la transición de Peierls.

Es perceptible una intensidad remanente para $k > k_F$ por debajo de la energía de Fermi tras la transición de fase, lo cual nos puede inducir a pensar en la existencia de una posible banda virtual como ocurría en el caso del bronce azul, la cual aparecería tras la transición como consecuencia de la nueva periodicidad del sistema. En esta dirección se puede apreciar en la figura 5.37 como existe una cierta simetría de las curvas de nivel de intensidad en el estado de ODC con respecto a un eje de simetría paralelo y muy cercano a la línea de puntos que indica el k_F . Así pues podemos suponer que tras la transición de fase, los portadores que desaparecen de la SF parecen encontrar acomodo en estas zonas, constituyendo una posible banda virtual.

Para intentar clarificar la existencia de una posible *banda virtual*, y estudiar de forma más nítida la dispersión de la banda se realizó la segunda derivada de la intensidad con respecto a la energía de enlace. En nuestro caso se derivó cada una de las CDE mostradas en la figura 5.31, aplicando un algoritmo de suavizado a cada una, para después representar en una escala de colores el diagrama de dispersión de bandas, mostradas en la figura 5.38. El método de la segunda derivada se encuentra de forma recurrente en la literatura cuando en experimentos de ARPES se quiere mejorar la vista directa de la dispersión del pico de fotoemisión, un ejemplo puede encontrarse en la estructura de bandas para el grafito HOPG [50] o también, como el caso que nos ocupa, para el compuesto de Peierls 1D NbSe_3 [51].

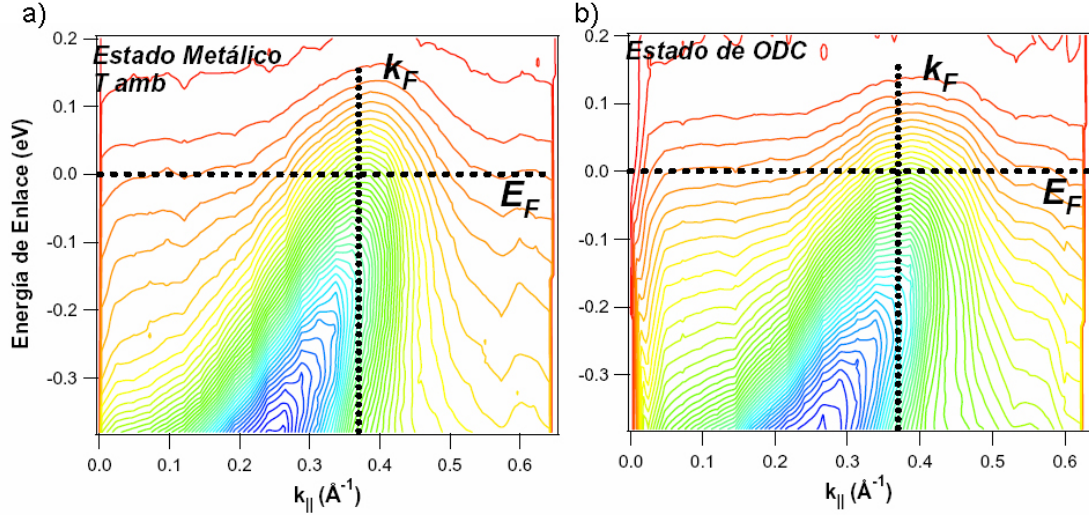


Figura 5.37. Contorno de intensidades (curvas de nivel) en la dispersión ΓM

El método de la segunda derivada nos permite observar las bandas en una cierta forma “tri-dimensional” y podemos obtener la dispersión de la banda gracias al contraste entre las zonas negativas (más oscuras) y las más claras, de forma que estas zonas oscuras puedan parecer una cierta “sombra” del relieve así representado. Así pues tomando puntos en la frontera entre las zonas “oscuras” y más “claras” de la banda, se llega a una dispersión para las bandas mostrada en la figura 5.38. En azul se ha representado la banda dispersiva en el estado de ODC y en rojo la banda a T ambiente. Las barras de error experimentales aparecen en uno de los puntos finales de cada banda.

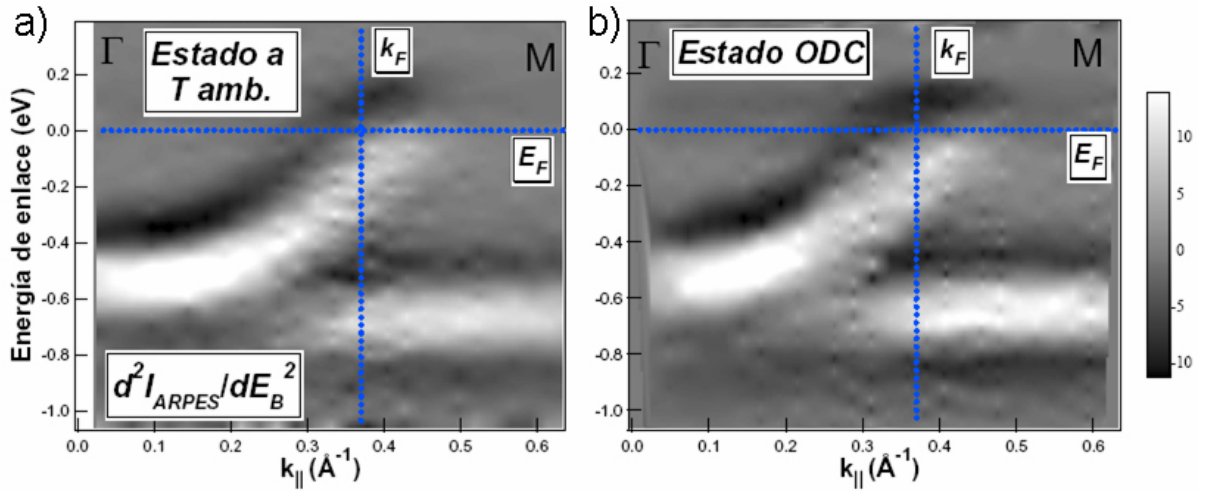


Figura 5.38. Segunda derivada de la intensidad con respecto a la energía de enlace a) y para el estado de ODC a baja temperatura en b),

Por un lado parece confirmarse que la banda parece “doblar” sobre si misma, siendo este doblado más evidente en el caso de la ODC, encontrándose trazas de una incipiente banda virtual a baja temperatura, en relación a la nueva periodicidad del sistema de ODC conmensurada. Dichas bandas resultan muy difíciles de ser detectadas debido a que la intensidad de las bandas “doblas” es proporcional al acoplamiento de la ODC y a menudo muy difícil de detectar. Tan solo se han encontrado trazas de las mismas en sistemas unidimensionales como el $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ [37], el bronce azul [31], o el NbSe_3 [51], y más

recientemente para el caso de un material cuasi-2D, el CeTe_3 [52], que presenta una ODC incommensurada.

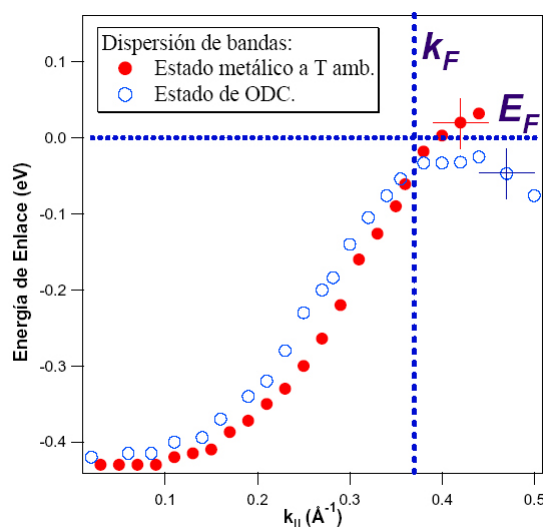


Figura 5.39. Trazado de las bandas dispersivas a partir de la figura 5.38

Si bien parece claro que el doblado de la banda se hace más evidente en el estado de ODC, un análisis más cuidadoso de las CDE, de las derivadas segunda (figuras 5.31, 5.38), nos revela igualmente posibles trazas del doblado de las bandas incluso a temperatura ambiente, tal y como sucedía en compuestos 1D tales como el $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [31], NbSe_3 [51] o $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ [37] lo que haría referencia a las fuertes fluctuaciones presentes en estos compuestos 1D a temperatura ambiente también puestas de manifiesto por la aparición de características de difracción difusa en medidas de difracción de rayos X.

5.5.3. Superficie de Fermi a Temperatura Ambiente. Vector de encaje.

Tal y como se explicó en la sección de resultados previos, la primera superficie de Fermi medida experimentalmente gracias a la cual se puso de manifiesto el modelo de encaje escondido fue para los bronceos púrpura de Na [15] y posteriormente para el mismo de Na y también en el bronceo de K [16], creando en un principio cierta controversia en torno a si eran visibles las tres superficies de Fermi 1D rotadas entre sí 120° predichas por la teoría o tan solo dos de ellas.

En la figura 5.40.a se muestra una de las SF obtenidas experimentalmente para una energía del haz de fotones incidente de 34 eV [53]. En azul se muestran las diferentes zonas de Brillouin siendo las posiciones de los puntos de alta simetría, obtenidas a partir de los parámetros de la red real, de $M = 0.653 \text{ \AA}^{-1}$ y $K = 0.754 \text{ \AA}^{-1}$. La SF se midió mediante el método descrito en el capítulo II. En la figura 5.40.b se ha representado la misma SF, pero esta vez sobrepuesta se ha incluido la SF calculada teóricamente por ligaduras fuertes mostradas en la figura 5.9.d (líneas punteadas azul celeste); mientras que en amarillo se muestran las SF 1D descritas en la figura 5.10. Como es apreciable, el acuerdo teoría-experimento resulta casi perfecto, dejando de lado la posible controversia acerca de la SF.

Dicha superficie puede ser descrita como la formada por tres SF perfectamente 1D, las cuales están rotadas 120° una respecto a la otra. Para cada SF 1D las dos hojas paralelas que la constituyen se encuentran separadas por el vector de encaje q_{CDW} . Uno de estos vectores, de los tres equivalentes, se ha representado en rojo en la figura 5.40.b.

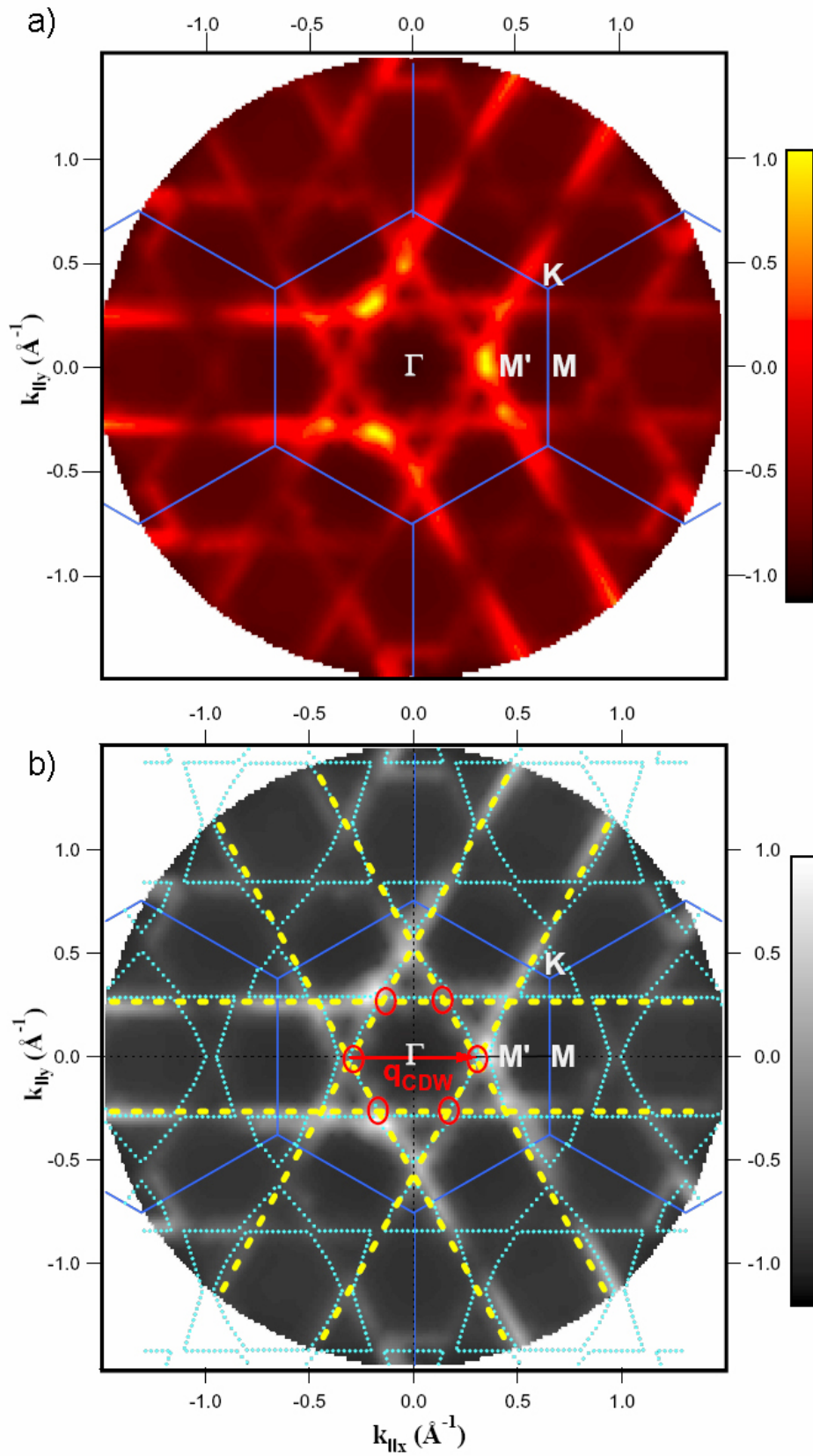


Figura 5.40. a) SF experimental del KM_6O_{17} obtenida para una energía de fotón 34eV. Las líneas azules indican las diferentes zonas de Brillouin. b) La SF representada en a) donde se han incluido las SF teóricas (línea de puntos azul celeste) y las hojas 1D “escondidas” predichas por la teoría (línea de guiones amarilla) [3, 8].

Un resultado interesante que se observa de las SF, al igual que sucedía en el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ es la modulación de la intensidad de fotoemisión según cambiamos de zona de Brillouin, lo cual sugiere un efecto de selección de zonas similar al que ya se comentó en el capítulo IV y que igualmente tiene lugar en el grafito [18], o en los estados de superficie de la interfase Ag/Si(111).

En la figura 5.41. se muestra un corte transversal de la SF a lo largo de la dirección ΓM con objeto de estimar el vector de encaje. Uno de los tres vectores de encaje equivalentes de ha representado en rojo en la figura 5.40.b. Tomando la distancia entre los máximos de los picos se obtiene un valor para el módulo del vector de encaje:

$$q = 2k_F = 0.69 \text{ \AA}^{-1}$$

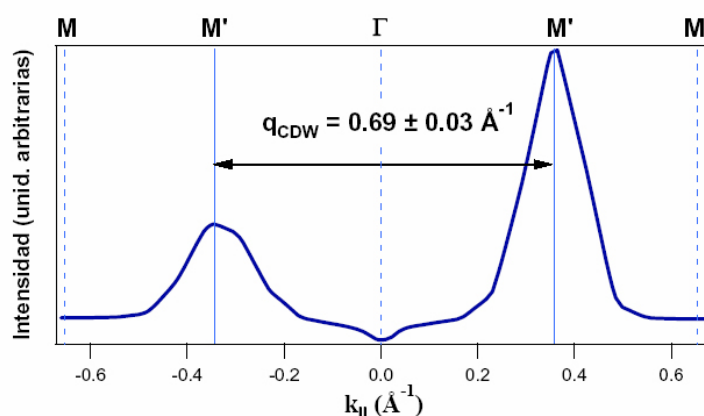


Figura 5.41. Corte transversal de la SF a lo largo de la dirección ΓM para la estimación del vector de encaje.

Este valor para el vector de encaje, está de acuerdo con otros cortes similares realizados en la misma SF en otros puntos de la zona de Brillouin. Dicho valor nos conduce a un valor para el k_F de $\sim 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ ligeramente inferior al obtenido a partir de la medida de las bandas y su corte con la energía de Fermi. Este método presenta una mayor precisión debido a la singular anchura del pico dispersivo de fotoemisión, lo cual repercute en la precisión para hallar el verdadero cruce del nivel de Fermi. Sin embargo al tomar solo la medida de la intensidad de fotoemisión en función de los ángulos polar y azimutal y mapear de este modo la SF, la precisión obtenido en el vector de encaje resulta bastante mayor. Además este valor está más de acuerdo con los valores teóricos y experimentales determinados por difracción, para los que su valor es $q = (1/2, 0, 0)$ en unidades de la red recíproca, que dan un valor $q = 2k_F = 0.66 \text{ \AA}^{-1}$, siendo así $k_F = 0.33 \text{ \AA}^{-1}$, en concordancia con nuestros datos.

Finalmente cabe destacar que la SF experimental presentada está de acuerdo con las previas medidas para diferente energía de fotón en el bronce púrpura de Na y K a 22 eV [16] y para 70 eV en el $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ [17].

5.5.4. Medidas de fotoemisión en función de T para el k_F en la dirección ΓM (punto M'). Estudio de la apertura de un gap.

En la figura 5.40.b en círculos rojos se han indicado las partes de la SF (puntos M') que están conectadas por los tres vectores de encaje equivalentes responsables del estado de ODC cuasi-conmensurado que se encuentra en el bronce púrpura de K. A continuación se presentarán medidas de fotoemisión en función de la temperatura en ese punto de la SF con

objeto de conocer como la transición de ODC afecta a las zonas de la SF que se espera sean encajadas.

A partir de las imágenes de la SF somos capaces de orientar la muestra de forma precisa seleccionando el ángulo azimutal y polar correspondiente. De esta forma podemos seleccionar el punto de corte que corresponde al k_F a lo largo de la dirección ΓM , el punto M' de mayor intensidad en la SF. Se realizó un estudio exhaustivo del comportamiento de los espectros en función de la temperatura en M' . En una de las series de medidas se tomaron espectros a temperatura ambiente, a 216 K, 170 K (por encima de la transición); a 111 K, en torno a la transición; y finalmente a 55 K y 45 K, bien por debajo de la transición de fase. Estos datos se encuentran representados en la figura 5.42.

Cabe señalar que los espectros fueron tomados durante un proceso continuo de enfriamiento, con lo cual a lo largo de la medición de cada espectro se experimentaba una variación dentro de un amplio rango de temperatura. Este es del orden de 30 K, en los primeros espectros según se comienza a enfriar. A medida que la muestra se va enfriando la variación de la temperatura con el tiempo se va haciendo menor, siendo para las temperaturas últimas la variación de unos 5 K. La temperatura nominal que figura en los espectros corresponde al valor de la temperatura en el comienzo del espectro. Todo esto nos impide ser muy rigurosos en lo que respecta a un análisis de la variación de los espectros con la temperatura, pudiendo tan solo describir un comportamiento cualitativo distinguiendo las zonas por encima, por debajo, o alrededor de la transición.

En la figura 5.42 se observan variaciones muy significativas en la forma de los espectros según disminuimos la temperatura. Podemos enumerar las siguientes características como las más significativas:

1. Se encuentra una intensidad más que apreciable al nivel de Fermi en todo el rango de temperaturas. El nivel de Fermi se determina midiendo el borde de Fermi sobre la placa de cobre (ver figura 5.25) que está en contacto eléctrico con la muestra. Éste fue determinado antes y después del proceso de enfriamiento de la muestra.
2. Se aprecia un corrimiento significativo del borde espectral (se aprecia de forma más significativa en el comienzo del incremento de la pendiente, zoom, figura 5.43), indicándose la apertura de un “pseudo-gap” al nivel de Fermi. Lo llamamos pseudo-gap debido a que existe una intensidad apreciable al nivel de Fermi en los espectros a baja temperatura. Así pues la apertura del gap no llega a ser completa, como se comentó al describir la estructura de bandas.
3. La intensidad del pico más cercano al nivel de Fermi (pico A) aumenta según disminuimos en temperatura, mientras que el segundo pico que corresponde a la banda no dispersiva mantiene una intensidad constante.
4. La anchura del pico dispersivo A en k_F es anormalmente ancha, del orden de 0.4 eV.
5. Según disminuye la temperatura, la intensidad del pico A aumenta. Además se observa igualmente un desplazamiento de dicho pico hacia energía de enlaces más altas, desde aproximadamente 110 meV a temperatura ambiente hasta 200 meV a baja temperatura en el estado de ODC.

A continuación se discutirán los puntos anteriores y sus principales implicaciones.

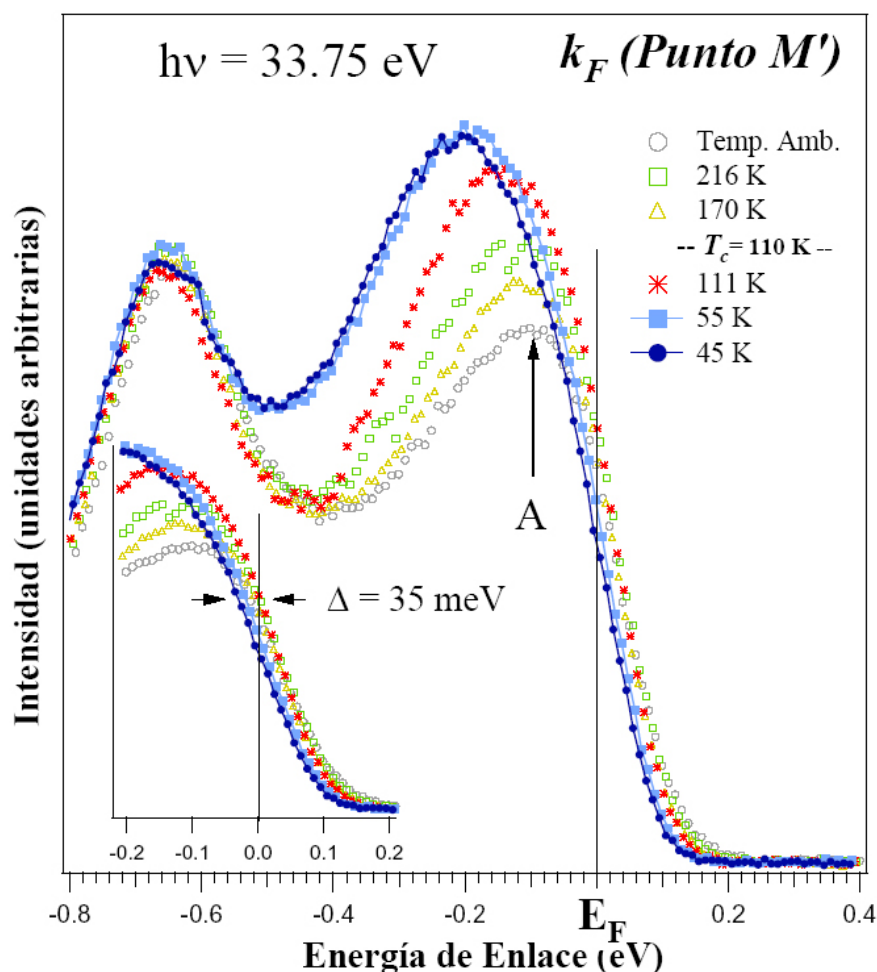


Figura 5.42. Espectros de fotoemisión resuelta en ángulo tomados en k_F según se enfría la muestra. Abajo a la izquierda se incluye un zoom de dichos espectros al nivel de Fermi. ($h\nu = 33.75$ eV)

En un primer lugar se encuentra una intensidad más que apreciable al nivel de Fermi. Este comportamiento es el que aparece para otros compuestos similares cuasi-2D que presentan igualmente inestabilidades de Peierls. La presencia o no de esta intensidad al nivel de Fermi es significativa, ya que permite dar mayor validez o no al modelo polarónico (discutido en la sección 5.4.1) con el que se trataba de explicar la singular forma de los espectros de fotoemisión en materiales cuasi-1D.

La existencia del gran peso espectral al nivel de Fermi para materiales cuasi-2D similares (como son las fases Magneli η -, y γ - Mo_4O_{11} , o los bronce púrpura de Na y K), contrasta con el peso espectral casi nulo que se ha encontrado en compuestos de Peierls cuasi-1D ($\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$) o el similar $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. En principio este comportamiento llama la atención, ya que la estructura electrónica para los materiales cuasi-2D proviene de cadenas 1D débilmente interaccionantes rotadas entre sí en el plano y no sería tan diferente con respecto al caso de sistemas cuasi-1D. Lo podemos considerar como un signo de cómo la dimensionalidad afecta las propiedades espectroscópicas al nivel de Fermi.

En la figura 5.43 se presenta un zoom de las curvas de fotoemisión correspondientes a las mostradas en la figura 5.42 en la región que va de +0,04-0,24 eV ligeramente por encima de E_F , justo donde la intensidad de fotoemisión comienza a aumentar y el borde espectral a desplazarse. Se observa claramente como según disminuye la temperatura el borde espectral

se desplaza a energías de enlace más altas. En el cuadro superior de la figura 5.43 se muestra la variación del gap con la temperatura en esta región. Podemos encontrar una ligera similitud con la figura 5.17 y el comportamiento BCS de la apertura del gap, a pesar de la limitación de la resolución en energía del espectrómetro. En particular encontramos que el mayor incremento en la pendiente se produce justo por debajo de la transición de fase. A partir de la grafica se obtiene una apertura de un gap de unos 45 meV, ligeramente superior que los 35 meV que se obtienen para el desplazamiento al nivel de Fermi, como se muestra en la esquina inferior izquierda de la figura 5.42.

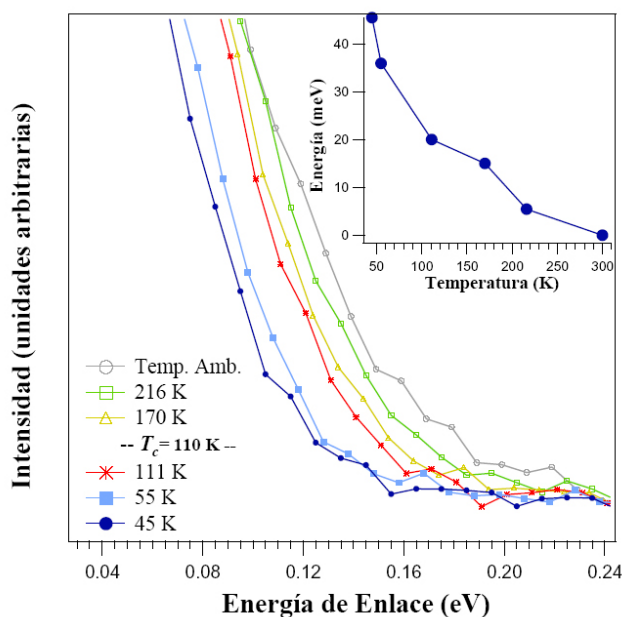


Figura 5.43. Zoom de los espectros de la figura 5.42. El recuadro indica la amplitud del desplazamiento del borde espectral en función de la temperatura.

Estos valores se encuentran dentro del rango de los que exhibían compuestos de la misma familia (sección 5.4). Para el bronce azul se encontraban valores entre 55-60 meV [31, 33], de 60 meV para la fase ortorrómbica $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ [41] y de 35 meV para la primera transición a ODC en la fase monoclinica $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ [42].

Tanto nuestros valores experimentales del gap como los reportados en la literatura conducen a que el valor establecido de la relación $2\Delta/k_B T_c$ quede muy por encima del valor medio de 3.52 que establece la aproximación de campo medio de la teoría BCS, poniendo de manifiesto la gran importancia de las fluctuaciones térmicas en estos sistemas.

Para discutir el incremento de la intensidad del pico con la temperatura, así como la anchura de los espectros, resulta interesante comparar nuestros resultados con los obtenidos para el compuesto 1T-TiTe_2 [54] representados en la figura 3.11. Los datos experimentales se ajustan a curvas (indicadas por las líneas continuas) que siguen un modelo de LF introduciendo una autoenergía dependiente de la Temperatura que describe una interacción electrón-fonón débil. El comportamiento con la temperatura que se encuentra es el siguiente: Según disminuye la temperatura aumenta la intensidad de fotoemisión y disminuye la anchura del pico, llegando a alcanzar un valor de saturación por debajo de los 54 K. La disminución de la anchura del pico con la temperatura se debe por un lado a la disminución de la interacción electrónica con las vibraciones de la red, más el efecto proveniente de la función de distribución de Fermi-Dirac.

En los datos experimentales presentados en la figura 5.42 encontramos que la intensidad aumenta según disminuye la temperatura para el pico de fotoemisión que cruza el nivel de Fermi de forma similar a lo que ocurre para el 1T-TiTe_2 . Igualmente parece que el incremento de intensidad se detiene a una temperatura suficientemente baja en torno a los 50 K. Sin embargo se encuentran diferencias fundamentales entre los comportamientos de ambos compuestos que veremos a continuación.

En primer lugar, en el caso del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ el pico no llega a alcanzar el nivel de Fermi, quedándose algo por debajo de él, en torno a los 110 meV a temperatura ambiente²². Este comportamiento es típico en otros materiales de baja dimensionalidad, lo cual en principio puede parecer incoherente con la existencia de una SF, que sin embargo sí que existe [19]. En segundo lugar, vemos que la anchura del pico dispersivo en el bronce púrpura de K está en torno a los 0.4 eV, mayor que la anchura que se encuentra para los picos del 1T-TiTe_2 . Además, mientras que para este compuesto la anchura se reduce en un factor de 2 en función de la temperatura, en el bronce púrpura, no se aprecia una reducción similar en la anchura a media altura de los picos. De este comportamiento podemos deducir que es muy difícil aplicar un comportamiento típico de LF al bronce púrpura de potasio. Por otro lado el comportamiento de los espectros de la figura 5.42 presentan similitudes en algunos aspectos con respecto a algunos de los materiales cuasi-1D. Por ejemplo observamos que en el caso del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ la función espectral se ve modificada durante la transición en un rango de energías más grande que la apertura del gap correspondiente, que sería lo esperable siguiendo un modelo clásico de transición de Peierls (representado en la figura 5.15).

La anchura de un pico en un experimento de fotoemisión viene marcada por el operador autoenergía, el cual principalmente presenta contribuciones de tres efectos: impurezas, interacciones electrón-electrón o interacciones electrón-fonón. Como vemos, la anchura de los espectros experimentales en el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ es muy similar a la de compuestos cuasi-1D como el bronce azul de K o el $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$. En estos la principal contribución parecía provenir de una interacción electrón-fonón muy fuerte, que daba lugar a un modelo de cuasi-partículas polarónicas, quedando reducidas las posibles contribuciones de separación carga-espín a una zona muy cercana al nivel de Fermi. En nuestro caso se sugiere igualmente que esta interacción pueda ser predominante en el efecto de la anchura de los picos. Sin embargo en este caso se encuentra una intensidad apreciable al nivel de Fermi, que no se encuentra en los mencionados compuestos 1D. Igualmente, como se verá más adelante, se encuentran signos de modelos de separación carga-espín, por ejemplo la ausencia de borde de Fermi en el espectro integrado en el ángulo (figura 5.46), con lo cual puede pensarse que los efectos de correlaciones electrónicas sean más importantes en el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ o el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ que en los compuestos cuasi-1D comentados. Finalmente no se puede descartar el papel jugado por las impurezas o defectos en la superficie. En particular las medidas por STM realizadas en el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ponen de manifiesto la importancia de imperfecciones en la superficie clivada de estos materiales.

Igualmente, podemos relacionar los espectros obtenidos con las propiedades de transporte. Como se enunció en el apartado 5.2.2, las medidas de resistividad mostraban un “abombamiento” tras la temperatura de transición, debido a la pérdida de portadores al nivel de Fermi, alcanzándose un máximo, y luego disminuía, de acuerdo con la transición metal-

²² Si bien en el 1T-TiTe_2 la energía del pico permanece a una energía de enlace finita, esta se encuentra muchísimo más próxima al nivel de Fermi. En este caso la energía finita es debida a un efecto combinado de la función de distribución de FD por un lado y de la resolución experimental finita por el otro.

metal resultante. La susceptibilidad magnética, por su lado, decrecía a partir de T_c . Por nuestra parte se observa una reducción de portadores en E_F que se redistribuyen a energías de enlace más altas. Igualmente vemos, como los espectros a más baja temperatura, 55 y 45 K respectivamente, parecen similares, de lo cual se deduce que la apertura del gap al nivel de Fermi se ha realizado, y corresponde a la zona en la que la resistividad recupera su comportamiento metálico.

Una de las principales características, relacionada con la transición a una ODC, es la modificación de la dispersión de la banda debido al corrimiento hacia energías de enlace más bajas del pico dispersivo A . Según un modelo típico de acoplamiento débil de la transición de Peierls, tal y como se mostraba en la figura 5.15, en una transición a un estado de ODC, la apertura de un gap al nivel de Fermi provocaría un desplazamiento del pico dispersivo del orden de la apertura del gap, dando origen de esta forma a la banda virtual. En este hipotético caso el desplazamiento del pico A debería mostrar un comportamiento similar al del desplazamiento del borde espectral, y por lo tanto puede ser una forma indirecta de evaluar el comportamiento de la apertura de éste. Los datos del corrimiento del pico en función de la temperatura obtenidos a partir de los espectros de la figura 5.42 se han representado en la figura 5.44.

En este caso, se observa un comportamiento *BCS* bastante más marcado que en el caso del desplazamiento del borde espectral. Si bien el pico A permanece a una energía de enlace prácticamente constante, se incrementa progresivamente según nos acercamos a la temperatura de transición estructural, experimentando un corrimiento desde una energía de enlace de 110 meV hasta los 200 meV para la temperatura más baja medida, resultando en un desplazamiento neto de alrededor de 90 meV. Este valor resulta de ser del orden de 2 a 3 veces mayor que la amplitud del gap experimentada, lo cual resulta bastante grande, aunque siempre teniendo en cuenta que estamos limitados en la resolución en energía. Igualmente se puede observar como el incremento en el desplazamiento comienza a producirse bastante antes de la temperatura de transición (en torno a los 150 K) lo cual puede darnos una idea acerca de la importancia de las **fluctuaciones** o de signos pretransicionales en este sistema.

Para explicar este efecto, es decir, por un lado, el alejamiento del nivel del pico A del nivel de Fermi en k_F , y por otro, que el desplazamiento del pico A sea mayor que la amplitud de apertura del gap se ha apuntado a las fluctuaciones de ODC como posibles responsables. Como ya se indicó en apartados previos las fluctuaciones de ODC pueden tener su importancia a la hora de modificar la función espectral $A(k, \omega)$ en estos sistemas [30, 33]. Resultados más recientes ponen de manifiesto de nuevo la importancia de estas fluctuaciones reflejadas en los espectros de fotoemisión en un sistema metálico de ODC tal como el ZrTe_3 [55].

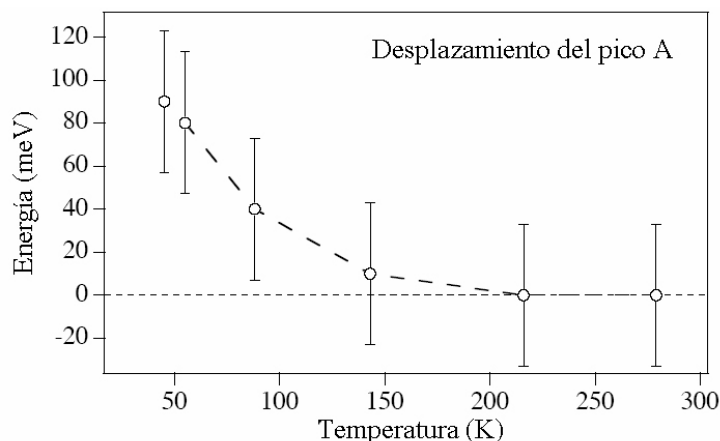


Figura 5.44. Desplazamiento del pico A de la figura 5.42 en función de la temperatura.

Existen diferentes trabajos en los cuales se calcula la función espectral $A(k, \omega)$ en función de la temperatura, y del vector de onda k a partir de diferentes teorías que tratan las fluctuaciones en sistemas 1D. El análisis original del problema es debido a la teoría de Lee, Rice y Anderson [34] (LRA, como se hizo referencia en la sección 5.4.1). En la teoría LRA se tratan los desplazamientos atómicos de la red como parámetro de orden y los desplazamientos de la red con vectores cercanos a $2k_F$ son elegidos y tratados exactamente para cadenas 1D aisladas. Otros modelos tratan las fluctuaciones de forma perturbativa, pero incluyendo acoplamientos entre cadenas, como la de Rice y Strässler [33, 56]. Ambas teorías, aplicadas a simulaciones sobre compuestos 1D, como el bronce azul, predicen un desplazamiento de peso espectral del pico dispersivo hacia energías de enlace más altas, como sucede en nuestros espectros, y podrían explicar el desplazamiento del pico A del orden de dos veces la apertura del gap. Sin embargo parece difícil que solo con las fluctuaciones se puedan explicar la modificación de la función espectral en un rango tan amplio de energías (que llega incluso hasta los -0.4 eV).

Como un último punto en la discusión resulta interesante la comparación de la dependencia de los espectros en k_F con la temperatura de la figura 5.42, con los del bronce azul. $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ representados en la figura 5.20. El comportamiento resultaba complejo en estos últimos, alejado de lo esperado para un compuesto de Peierls en su fase de ODC. Si bien se observaba un desplazamiento del borde espectral al nivel de Fermi que indicaba la apertura del gap, en lugar de observarse un desplazamiento similar del pico de fotoemisión, lo que se veía era una especie de reestructuración del peso espectral. Este comportamiento resulta completamente diferente en el caso del bronce púrpura, donde además del desplazamiento del borde espectral se observa claramente el desplazamiento del pico más cercano al nivel de Fermi. Con respecto a los datos a baja temperatura del óxido $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ tomados en el k_F en el que se espera la apertura del gap, este incremento de intensidad se produce, si bien el desplazamiento en energía parece menos evidente y se produce en una escala de energías mucho más reducida [44].

En la figura 5.45 se ha representado una segunda serie de medidas en k_F en función de la temperatura para $h\nu = 34$ eV, ligeramente superior a la de los datos presentados en la figura 5.42 (33.75 eV). Se puede observar que los espectros en la figura 5.45 reproducen todos los aspectos que se acaban de discutir. En este caso el desplazamiento del borde espectral al nivel de Fermi resulta ligeramente superior al estimado en las medidas previas, siendo este del orden de 50 meV, siendo el desplazamiento del pico del orden de 100 meV.

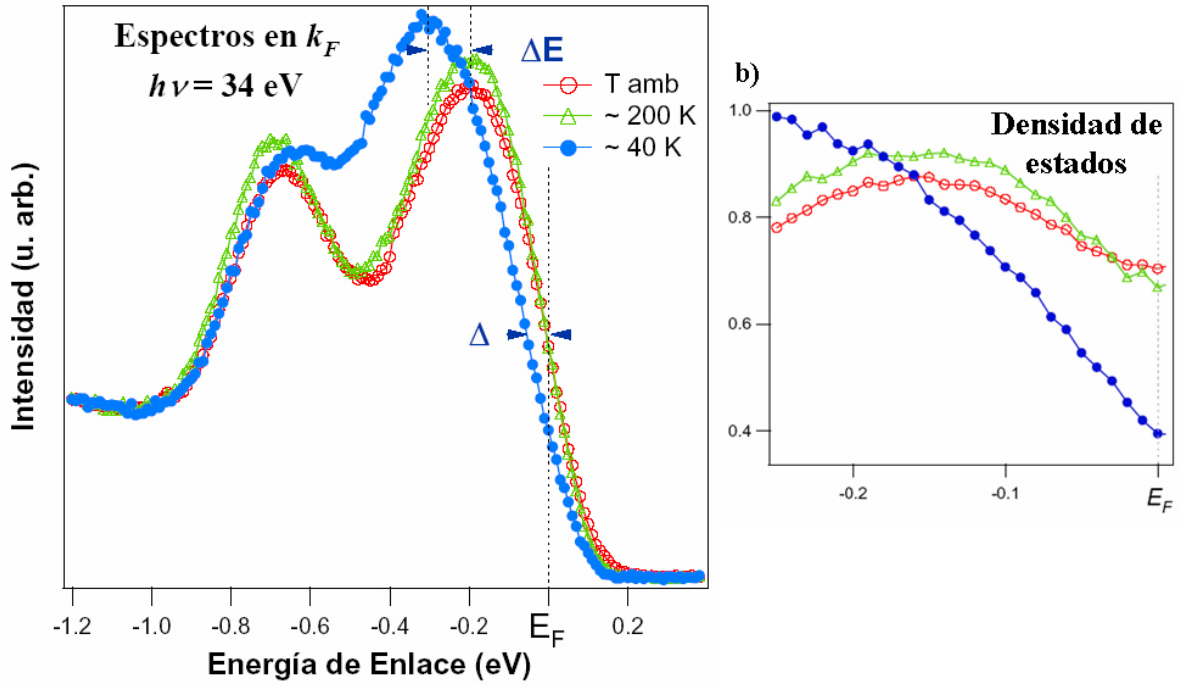


Figura 5.45. a) Espectros de fotoemisión resuelta en ángulo tomados en k_F según se enfría la muestra ($h\nu = 34$ eV). **b)** Densidad parcial de estados obtenida dividiendo la intensidad de los espectros de fotoemisión resuelta en ángulo por la función distribución de Fermi-Dirac a cada temperatura convolucionada con la función gaussiana de resolución.

Para representar la figura 5.45.b se han dividido los espectros de fotoemisión por la función de Fermi-Dirac para cada temperatura convolucionada con la función resolución gaussiana, de forma que podamos tener una idea de la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi, de forma similar como se muestran en otros estudios [42, 43]. Encontramos una disminución neta en el número de portadores al nivel de Fermi en torno a un 40 %. Este resultado se encuentra de acuerdo a lo que se encontraba a partir de medidas de poder termoeléctrico²³ que mostraban una reducción de portadores en un factor de 2 a 3 a baja temperatura en el estado de ODC para el KM_6O_{17} [11], con respecto a temperatura ambiente. La figura 5.45.b nos indica igualmente que la reducción de estados se extiende en un rango de aproximadamente 150 meV, lo cual de nuevo se muestra de acuerdo con las medidas previas de espectroscopía por efecto túnel ya indicadas previamente en la figura 5.23, donde se mostraba una merma en la densidad de estados en torno a un rango de energía de ± 150 meV [14], por encima y por debajo del nivel de Fermi.

5.5.5. Estudio de la forma de los espectros de fotoemisión. Posibilidades de fraccionalización de la carga en el bronce púrpura de potasio KM_6O_{17} .

Como ya se ha mencionado en esta memoria, la forma de los espectros para este tipo de materiales, presenta un enorme interés debido a sus peculiaridades, y tal como se ha mostrado, en muchos de estos materiales encontramos desviaciones considerables con respecto a la teoría estándar para metales del LF. A continuación vamos a realizar un sencillo análisis cualitativo que nos permita dilucidar si los signos de fraccionalización [20, 57] de la

²³ También llamado coeficiente Seebeck

carga encontrados en materiales similares pueden observarse en nuestros resultados experimentales.

- **Estudio del nivel de Fermi:**

Como ya se ha señalado en capítulos y secciones previas, la ausencia de un borde de Fermi en los espectros integrados en ángulo se ha indicado como una de las principales “firmas” para un comportamiento como No-Líquido de Fermi, quedando caracterizada la caída en torno al nivel de Fermi por el exponente α , como se indicaba en el capítulo III en la figura 3.16.

En este apartado se ha tratado de caracterizar dicha dimensión anómala α a partir de los datos experimentales de la estructura electrónica de bandas y por comparación con resultados previos publicados para el similar bronce púrpura de sodio, $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ [20]. Debido a que no disponemos de medidas de espectros integrados en ángulo, se han sumado los espectros resueltos en ángulo a lo largo de una de las direcciones de alta simetría del sistema (un procedimiento similar se puede encontrar en las referencias [33, 44]).

El espectro del $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ en verde en la figura 5.46 se ha obtenido sumando los espectros obtenidos para la banda de conducción tomados a lo largo de la dirección ΓK (ver figura 5.30.a), mientras que para el óxido $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ este espectro corresponde a la suma de espectros sobre la dirección ΓY (tomado en detección impar, figura 4.22). En gris se ha representado la curva para el $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ para los que Gweon y colaboradores comparando con cálculos teóricos para las líneas de fotoemisión siguiendo un modelo de Líquido de Luttinger (LL) [20] obtenían un valor para $\alpha = 0.3$. Para poder comparar el comportamiento de las caídas al nivel de Fermi de los diferentes compuestos, las intensidades se normalizaron de forma que éstas fueran iguales para una energía de 0.4 eV, bien alejado del nivel de Fermi.

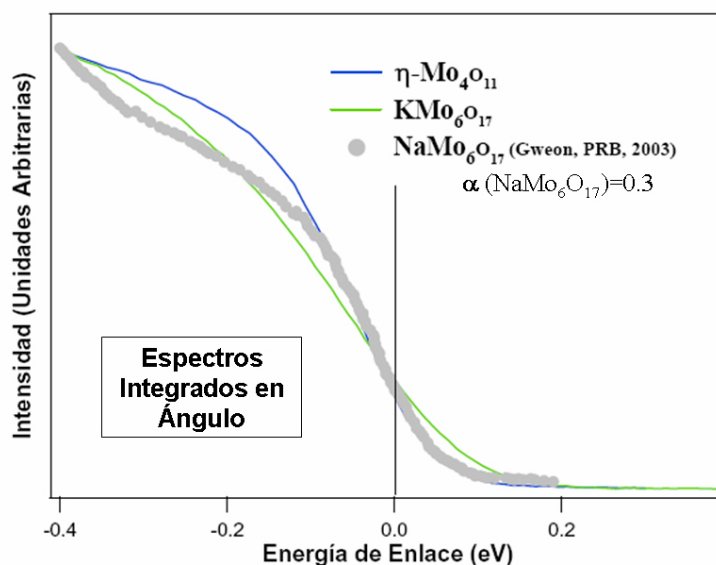


Figura 5.46. Borde de Fermi para los espectros sumados en ángulo del bronce púrpura de K y del óxido $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ comparados con el bronce púrpura de Na tomado de la referencia.

Encontramos que los tres materiales presentan un comportamiento muy similar, si bien se aprecian ligeras diferencias. En estudios recientes para el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ se le asignaba un exponente $\alpha = 0.2$ [44]. Por otro lado la caída en el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ es más tendida que para el $\eta\text{-}$

Mo_4O_{11} o el $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$, por lo que puede suponerse un exponente ligeramente superior, pero siempre lejano al valor obtenido para compuestos estructurales 1D como el $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ ($\alpha=0.9$) o el bronce azul de potasio ($\alpha = 0.7$).

En cualquier caso se concluye que los espectros de fotoemisión integrados se describen mejor suponiendo un modelo LL, ya que no se encuentra en ninguno de estos sistemas un borde de Fermi típico de materiales metálicos descritos por un modelo convencional de LF. Igualmente se encuentra una dependencia del valor del exponente α según sea la dimensionalidad del sistema, con valores más bajos en el caso de sistemas cuasi-2D.

- **Curvas de distribución de momento:**

Por otro lado, Orgad y colaboradores [23] demostraron que la función espectral de un modelo de Tomonaga-Luttinger presentaba una curva de distribución de momentos (CDM) aguda para el nivel de Fermi y una CDE más ancha para k_F , mientras que en un modelo de LF ambas son muy agudas. En la figura 5.47 aparece la CDM a nivel de Fermi a temperatura ambiente, obtenida a partir de la dispersión ΓM . Con objeto de comparar con los cálculos teóricos y se ha multiplicado el vector de onda por la velocidad de Fermi, dividiendo el resultado por la temperatura. Para determinar la velocidad de Fermi se ha estimado la pendiente de la dispersión de la banda en la zona alrededor del k_F (siendo ésta de 0.85 \AA/s). El resultado resulta muy similar al que se encuentra en el caso del $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ [20].

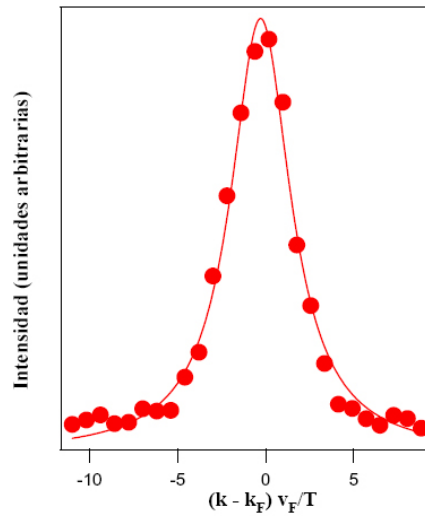


Figura 5.47. CDM para el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ ajustada según la teoría de Orgad y colaboradores [23]

5.6. Conclusiones.

- En este capítulo se ha estudiado mediante fotoemisión resuelta en ángulo el comportamiento del bronce púrpura de potasio $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$, caracterizando su estructura electrónica y centrándonos en la transición a su estado de onda de densidad de carga cuasi-commensurada.
- Hemos caracterizado la estructura electrónica de la banda de valencia del material a lo largo de sus dos direcciones de alta simetría ΓM y ΓK tanto a temperatura ambiente

como a baja temperatura. Se encuentra un comportamiento similar al que aparece en el óxido η -Mo₄O₁₁ y en otros bronceos de Mo y W. Muestra una banda de valencia y una banda de conducción separada por un gap despoblado de estados. La banda de conducción proviene de los electrones 4d del Mo, responsable de las propiedades e inestabilidades electrónicas del material, y de la banda de valencia proveniente de la hibridación de los oxígenos 2p.

- Se ha medido y estudiado en detalle la estructura de bandas a lo largo de la dirección de alta simetría ΓM , siendo ésta una de las direcciones que se espera se vea afectada tras la transición a ODC debido al encaje en la SF, en el estado metálico a T ambiente y en el estado de ODC.
- La estructura de bandas a lo largo de esta dirección presenta un acuerdo cualitativo excelente con los cálculos teóricos realizados sobre este material mediante el método de ligaduras fuertes, si bien las características de fotoemisión presentan una anchura anormal, similar a lo encontrado en el óxido η -Mo₄O₁₁.
- Comparando los resultados por encima y por debajo de T_c , se encuentra una disminución neta de la intensidad de la banda dispersiva alrededor de la energía y del vector de Fermi, indicando la apertura de un gap para este vector de onda de la Superficie de Fermi, tal y como se esperaba a partir del modelo de encaje escondido propuesto para explicar las inestabilidades de ODC en estos compuestos de estructura cuasi-2D.
- Obteniendo la segunda derivada de la intensidad con respecto a la energía de enlace llegamos a encontrar trazas de una banda virtual para el estado a baja temperatura, lo cual indicaría la existencia de una nueva periodicidad de la red cristalina correspondiente al estado de ODC cuasi-conmensurada.
- La medida de la SF a T ambiente pone en evidencia de nuevo el modelo de encaje escondido, con un excelente acuerdo con los cálculos teóricos y resultados previos. La SF se encuentra formada por tres SF de carácter 1D que corresponden a las tres cadenas que se extienden a lo largo de las direcciones a , $a+b$, y $a-b$. La estimación del vector de encaje confirma los cálculos teóricos así como las medidas de difracción de electrones o rayos X.
- Orientando la muestra a partir de la SF se han realizado medidas de fotoemisión en función de la temperatura para el k_F donde se espera el encaje de la SF. Los resultados nos muestran como el borde espectral en torno al nivel de Fermi se desplaza según descende la temperatura por debajo de la temperatura de transición, mostrando la apertura de un gap. El valor del gap estimado varía entre los 35 y los 50 meV
- El comportamiento de los espectros de fotoemisión en función de la temperatura confirman las propiedades de transporte que indican una transición metal-metal del compuesto tras una reducción parcial de los portadores al nivel de Fermi.
- Aparte de la apertura de un gap otra evidencia de la transición de Peierls viene dada por el incremento de la intensidad y el desplazamiento del pico de fotoemisión más cercano al nivel de Fermi. El desplazamiento en energía del pico es del orden de dos

veces la apertura del gap al nivel de Fermi. Un comportamiento similar se encuentra en materiales en los que las fluctuaciones de onda de densidad de carga son relevantes.

- La forma de los espectros de fotoemisión y su evolución con la temperatura se encuentra lejos de explicarse mediante un modelo simple del LF. Datos concluyentes son la gran anchura de los picos de fotoemisión, o el desplazamiento del pico dispersivo, reseñado en el apartado anterior.
- La intensidad apreciable de los espectros al nivel de Fermi incluso a baja temperatura hace difícil contemplar un escenario polarónico como el propuesto para compuestos cuasi-1D tales como el bronce azul o el $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$. En este sentido parece evidente que las interacciones electrónicas, pueden tener una mayor importancia. Igualmente, no cabe despreciar posibles efectos debido a impurezas y/o defectos en la superficie de la muestra.
- Desde el punto de vista de las correlaciones electrónicas, haciendo un análisis comparativo cualitativo con estudios previos, se encuentran características típicas encontradas en modelos de Tomonaga-Luttinger. En particular se encuentra la ausencia típica de un borde de Fermi en espectros de fotoemisión integrada en ángulo, tal y como sucede en compuestos similares.
- Un posible modelo que explicara el comportamiento espectral para estos materiales puede venir dado por un escenario de interacciones fuertes electrón-fonón en el que las correlaciones electrónicas aparecieran en torno al nivel de Fermi, lo cual conjugaría por un lado la anchura espectral de los picos de fotoemisión, junto con el peso espectral apreciable en torno al nivel de Fermi, y la caída exponencial del espectro de fotoemisión integrada.

Bibliografía:

1. H. Vincent, M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, y C. Schlenker, *Journal of Solid State Chemistry*, 1983. **47**: p. 113-121.
2. P. Foury y J.P. Pouget, *International Journal of Modern Physics B*, 1993. **7**(23 y 24): p. 3973-4003.
3. E. Canadell y M.-H. Whangbo, *Conceptual Aspects of Structure-Property Correlations and Electronic Instabilities, with Applications to Low-Dimensional Transition-Metal Oxides*. Chemical Reviews, 1991. **91**: p. 965-1034.
4. M.-H. Whangbo, E. Canadell, y C. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987. **109**: p. 6308.
5. W.H. Zachariasen, *J. Less-Com. Metals*, 1978. **62**: p. 1.
6. E. Canadell, *Dimensionality and Fermi Surface of Low Dimensional Metals*. Chem. Mater., 1998. **10**: p. 2770-2786.
7. E. Canadell y M.H. Whangbo, *Fermi Surface Nesting and electronic instabilities in transition metal oxides and bronzes. Physics and Chemistry of Low Dimensional Inorganic Conductors* NATO-ASI Series B, ed. J.D. C. Schlenker, M. Greenblatt, y S. Van Smaalen. Vol. 354. 1996, New York: Plenum Press.
8. M.-H. Whangbo, E. Canadell, P. Foury, y J.-P. Pouget, *Science*, 1991. **252**: p. 96.
9. C. Schlenker, *Charge Density Waves in quasi two-dimensional inorganic conductors-molybdenum and phosphate tungsten bronzes. Physics and Chemistry of Low Dimensional Inorganic Conductors* NATO-ASI Series B, ed. J.D. C. Schlenker, M. Greenblatt, y S. Van Smaalen. Vol. 354. 1996, New York: Plenum Press.
10. C. Escribe-Filippini, K. Konaté, J. Marcus, C. Schlenker, R. Almairac, R. Airoles, y C. Roucan, *Phys. Mag. B*, 1984. **50**: p. 321-330.
11. *Low Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*, ed. C. Schlenker. 1989, Dordrecht (The Netherlands): Kluwer.
12. M.-L. Tian, S. Yue, y Y. Zhang, *Phys. Rev. B*, 2002. **65**: p. 104421.
13. M.-L. Tian, S. Yue, Y. Zhang, y J. Shi, *J. of Applied Physics*, 2001. **89**: p. 3408.
14. P. Mallet, K.M. Zimmermann, P. Chevalier, J. Marcus, J.Y. Veuillen, y J.M.G. Rodríguez, *Phys. Rev. B*, 1999. **60**: p. 2122.
15. K. Breuer, C. Stagerescu, K.E. Smith, M. Greenblatt, y K. Ramanujachary, *Phys. Rev. Lett.*, 1996. **76**.
16. G.-H. Gweon, J.W. Allen, J.A. Clack, Y. Zhang, J.-P. Pouget, P.J. Benning, C.G. Olson, J. Marcus, y C. Schlenker, *Phys. Rev. B*, 1997. **55**: p. R13353.
17. J.D. Denlinger, G.-H. Gweon, J.W. Allen, J. Marcus, y C. Schlenker, *Journal of Elect. Spect. and Relat. Phenomena*, 1999. **101-103**: p. 805.
18. E.L. Shirley, L.J. Terminello, A. Santoni, y F.J. Himpsel, *Phys. Rev. B*, 1995. **51**: p. 13614.
19. G.-H. Gweon, J.W. Allen, R. Claessen, J.A. Clack, D.M. Poirier, P.J. Benning, C.G. Olson, W.P. Ellis, Y.-X. Zhang, L.F. Schneemeyer, J. Marcus, y C. Schlenker, *J. Phys Condens. Matter*, 1996. **8**: p. 9923-9938.

20. G.-H. Gweon, J.W. Allen, y J.D. Denlinger, Phys. Rev. B, 2003. **68**: p. 195117.
21. *High temperature superconductivity : Proocedings the Los Alamos symposium 1989*, ed. K.S. Bedell. 1990, California Addison-Wesley Publishing Company.
22. J. Voit, Phys. Rev. B, 1993. **47**: p. 6740.
23. D. Orgad, S.A. Kivelson, E.W. Carlson, V.J. Emery, X.J. Zhou, y Z.X. Shen, Phys. Rev. Lett., 2001. **86**: p. 4362.
24. *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials*. Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, ed. H.P. Hughes and H.I. Starnberg. 2000, Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
25. M. Grioni, H. Berger, M. Garnier, F. Bommeli, L. Degiorgi, y C. Schlenker, Physica Scripta, 1996. **T66**: p. 172-176.
26. B. Dardel, *Tesis Doctoral*. 1994, Institut de physique. Université de Neuchatel.
27. B. Dardel, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, Y. Baer, y F. Lévy, Phys. Rev. Lett., 1991. **67**: p. 3144.
28. B. Dardel, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, Y. Baer, C. Schlenker, y Y. Pétroff, Europhysics Lett., 1992. **19**: p. 525-530.
29. J.-L. Mozos, P. Ordejón, y E. Canadell, Phys. Rev. B, 2002. **65**: p. 233105.
30. M. Grioni, L. Perfetti, y H. Berger, Journal of Elect. Spect. and Relat. Phenomena, 2004. **137-140**: p. 417-423.
31. L. Perfetti, S. Mitrovic, G. Margaritondo, M. Grioni, L. Forró, L. Degiorgi, y H. Höchst, Phys. Rev. B, 2002. **66**: p. 075107.
32. <http://solidstate.physics.sunysb.edu/lees2002/speakers/grioni/Grioni.ppt>.
33. G.-H. Gweon, J.D. Denlinger, J.W. Allen, R. Claessen, C.G. Olson, H. Hochst, J. Marcus, C. Schlenker, y L.F. Schneemeyer, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001. **117-118**: p. 481-502.
34. P.A. Lee, T.M. Rice, y P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett., 1973. **31**: p. 462.
35. M. Grioni, I. Vobornik, F. Zwick, y G. Margaritondo, Journal of Elect. Spect. and Relat. Phenomena, 1999. **100**: p. 313-329.
36. D.S. Dessau, T. Saitoh, C.-H. Park, Z.-X. Shen, P. Villella, N. Hamada, Y. Moritomo, y Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., 1998. **81**: p. 192.
37. L. Perfetti, H. Berger, A. Reginelli, L. Degiorgi, H. Hochst, J. Voit, G. Margaritondo, y M. Grioni, Phys. Rev. Lett., 2001. **87**: p. 216404.
38. G.-H. Gweon, S.-K. Mo, J.W. Allen, J. He, R. Jin, D. Mandrus, y H. Hochst, Phys. Rev. B, 2004. **70**: p. 153103.
39. J.P. Pouget, S. Girault, A.H. Moudden, B. Hennion, C. Escribe-Filippini, y M. Sato, Physica Scripta, 1989. **T25**: p. 58.
40. G.-H. Gweon, J.D. Denlinger, J.A. Clack, J.W. Allen, C.G. Olson, E. DiMasi, M.C. Aronson, B. Foran, y S. Lee, Phys. Rev. Lett., 1998. **81**: p. 886.
41. A. Terrasi, M. Marsi, H. Berger, F. Gauthier, L. Forró, G. Margaritondo, R.J. Kelley, y M. Onellion, Zeitschrift Für Physik B, 1996. **100**: p. 493-496.

42. T. Sato, T. Dobashi, H. Komatsu, T. Takahashi, y M. Koyano, *Journal of Elect. Spect. and Relat. Phenomena*, 2005. **144-147**: p. 549.
43. K. Terashima, T. Sato, H. Komatsu, T. Takahashi, N. Maeda, y K. Hayashi, *Phys. Rev. B*, 2001. **68**: p. 155108.
44. G.-H. Gweon, S.-K. Mo, J.W. Allen, C.R. Ast, H. Höchst, J.L. Sarrao, y Z. Fisk, *Phys. Rev. B*, 2005. **72**: p. 035126.
45. L. Roca, *Tesis Doctoral*. 2003, Universidad Autónoma de Madrid.
46. M.E. Dávila, *Tesis Doctoral*. 1996, Universidad Autónoma de Madrid.
47. H. Guyot, N. Motta, J. Marcus, S. Drouard, y B. Balaska, *Surface Science*, 2001. **482-485**: p. 759.
48. H. Guyot, Comunicación privada.
49. M.A. Valbuena, J. Ávila, V. Pantín, S. Drouard, H. Guyot, y M.C. Asensio, *Applied Surface Science*, 2006. **Artículo en prensa**.
50. S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, C.D. Spataru, J. Graf, D.-H. Lee, G.L. Steven, y A. Lanzara, *Phys. Rev. B*, 2005. **71**: p. 161403.
51. J. Schäfer, E. Rotenberg, S.D. Kevan, P. Blaha, R. Claessen, y R.E. Thorne, *Phys. Rev. Lett.*, 2001. **87**: p. 196403.
52. V. Brouet, W.L. Yang, X.J. Zhou, Z. Hussain, N. Ru, K.Y. Shin, I.R. Fisher, y Z.X. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 2004. **93**: p. 126405.
53. M.A. Valbuena, J. Ávila, S. Drouard, H. Guyot, y M.C. Asensio, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006. **67**: p. 213.
54. L. Perfetti, C. Rojas, A. Reginelli, L. Gavioli, H. Berger, G. Margaritondo, M. Grioni, R. Gaál, L. Forró, y F. Rullier Albenque *Phys. Rev. B*, 2001. **64**: p. 115102.
55. T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, y K. Yamaya, *Phys. Rev. B*, 2005. **71**: p. 140504(R).
56. M.J. Rice y S. Strässler, *Solid State Communications*, 1973. **13**: p. 1389.
57. J.W. Allen, *Solid State Communications*, 2002. **123**: p. 469-487.

Capítulo VI

Conclusiones.

En este trabajo se ha presentado un estudio de la estructura electrónica y superficie de Fermi de dos compuestos llamados de *baja dimensionalidad*, incluidos en la familia conocida como *bronces* de Molibdeno. Tanto la fase Magneli en su variedad ortorrómbica, $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, como el bronce púrpura de potasio, $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$, presentan una estructura cristalina cuasi-2D y un comportamiento metálico en el plano a temperatura ambiente. A baja temperatura exhiben inestabilidades de ondas de densidad de carga mediadas por el acoplamiento electrón-fonón.

La formación de estos estados de simetría rota por debajo de una temperatura crítica se ve favorecida en sistemas unidimensionales por la topología particular de la superficie de Fermi en la que amplias regiones de la misma se ven “encajadas” unas en otras mediante la traslación de un vector de onda $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$ denominado *vector de encaje*. La aparición de este fenómeno en sistemas bidimensionales fue explicada a partir de un modelo teórico que proponía la existencia de una dimensión *escondida* en estos materiales. Se planteaba que la conducción en estos compuestos se producía a lo largo de cadenas 1D de direcciones bien definidas rotadas entre si y formadas por la unión en zig-zag de los octaedros de Molibdeno-Oxígeno. A partir de este modelo, la superficie de Fermi, en principio de carácter bidimensional y sin propiedades de encaje evidentes, podía verse entonces como la formada por distintas hojas de carácter unidimensional correspondientes a cada una de las cadenas de octaedros. De esta forma el encaje entre las distintas hojas 1D que componen tal superficie de Fermi sí que favorece el desarrollo de estados de *onda de densidad de carga*.

El confinamiento de la carga eléctrica en cadenas provoca que ciertas interacciones como electrón-fonón, o electrón-electrón cobren importancia con respecto a lo que sucede en sistemas puramente tridimensionales. El hecho de que estas cadenas sean débilmente interaccionantes entre sí confiere a estos materiales una especie de dimensión intermedia. Éste comportamiento, estructuralmente bidimensional, electrónicamente unidimensional, hace que estos compuestos sean interesantes no sólo por sus inestabilidades a baja temperatura, sino también en su estado metálico normal a temperatura ambiente. De esta forma sus propiedades se han comparado con materiales unidimensionales o bidimensionales de referencia y evaluar como la dimensión del sistema afecta a las propiedades electrónicas del mismo.

En cuanto al estado de baja temperatura, el conocimiento excelente de la topología de la superficie de Fermi que nos permiten técnicas tales como la *fotoemisión resulta en ángulo* provoca que estos materiales sean candidatos ideales para un estudio detallado de la localización, simetría y tamaño de los *gaps* de ondas de densidad de carga. Por otra parte, la reducida dimensionalidad de estos materiales he permitido evaluar las posibles desviaciones

con respecto al modelo metálico estándar en tres dimensiones del líquido de Fermi, y valorar la validez de modelos teóricos unidimensionales del tipo de Tomonaga-Luttinger.

El estudio de la estructura electrónica de los compuestos presentados en este trabajo se ha realizado a partir de medidas de fotoemisión resuelta en ángulo, para las cuales ha sido una herramienta imprescindible el uso de la radiación sincrotrón como fuente de excitación de las muestras. Estos resultados fueron obtenidos en la estación experimental de la línea de luz franco-española (SU8) del anillo de almacenamiento del Super-Aco, LURE, situado en Orsay (Francia). Las características de esta línea se encontraban especialmente indicadas para este tipo de medidas. Por un lado, el dispositivo de inserción asociado produce un elevado flujo de fotones en el rango de energías en torno a los 34 eV, necesario para el estudio de los electrones cercanos al nivel de Fermi. Igualmente el rango de energías que el anillo ofrecía permitía la realización de medidas de difracción de fotoelectrones, en nuestro caso especialmente útiles para la determinación de las direcciones de alta simetría de las muestras estudiadas. Por otro lado, la estación experimental situada al final de la línea de luz se encuentra especialmente optimizada para la realización de estos trabajos. El hecho de disponer de dos geometrías diferentes de detección, *par* e *impar*, junto con el hecho de la polarización lineal de la luz permitirá el sondeo de la simetría de los estados iniciales detectados. Finalmente, la puesta en marcha de un nuevo manipulador que permite que las muestras sean enfriadas mediante helio líquido, nos ofrece todas las capacidades habituales de la estación a temperatura ambiente para las medidas a temperaturas considerablemente más bajas que las temperaturas de transición habituales en esta clase de materiales.

En lo que se refiere a la llamada **fase Magneli η -Mo₄O₁₁** se ha llevado a cabo una completa caracterización tanto de su estructura electrónica de bandas en la zona cercana al nivel de Fermi, así como de su superficie de Fermi en el estado normal metálico a temperatura ambiente. Este compuesto presenta dos inestabilidades de onda de densidad de carga, la primera a una temperatura de 109 K, mientras que aparece una segunda a 30 K.

La estructura de bandas más cercanas al nivel de Fermi (banda de conducción) se encuentra formada por tres bandas diferentes que cruzan lo cruzan. La primera de ellas es de carácter unidimensional, no dispersa en la dirección ΓZ , mientras que dispersa a lo largo de la dirección ΓY . Las otras dos bandas son de carácter bidimensional, dispersando a lo largo de las dos direcciones de alta simetría. La determinación experimental de las tres bandas predichas por los cálculos teóricos fue posible gracias al uso de las dos geometrías de detección, aparte de la posibilidad de medidas para diferentes incidencias del haz de fotones. Los resultados se han comparado a los cálculos previos obtenidos mediante un modelo de ligaduras fuertes reportados en la literatura. El acuerdo es particularmente bueno, si bien, existe alguna ligera discrepancia en torno a la simetría orbital de alguna de las bandas, con respecto a los resultados experimentales.

En las medidas reportadas de la estructura de bandas se encuentran efectos de selección de zonas de Brillouin, es decir, ciertas bandas aparecen en ciertas zonas, y no en otras a priori equivalentes. Esto es debido a los efectos de modulación de la intensidad provocada por los elementos de matriz de fotoemisión.

Analizando la forma de los espectros de fotoemisión obtenidos para el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ se encuentra que los picos de fotoemisión resultan anormalmente anchos con respecto a lo esperado suponiendo una función espectral basada en un modelo de líquido de Fermi basado en cuasi-partículas.

Otro aspecto corresponde a la aparición de estados localizados en zonas en las que la teoría de bandas no predice la presencia de estados. Estos signos, similares a otros encontrados en compuestos similares de baja dimensionalidad, *son indicativos de posibles efectos de fraccionalización de carga (separación carga-espín) de acuerdo a un modelo de Tomonaga-Luttinger*. Un modelo de este tipo estaría de acuerdo igualmente con la tercera componente que aparece en los espectros en torno al nivel de Fermi que podría ser identificada con las excitaciones de espín. Sin embargo, la influencia de defectos o desorden en la superficie de estos materiales debe ser tomada muy en cuenta y hacen difícil ser concluyentes en este sentido.

Otro aspecto que apoya este modelo viene de que el espectro de fotoemisión integrada en ángulo no muestra la existencia de un borde típico de Fermi de compuestos metálicos, sino que muestra una caída suave continua caracterizada por un exponente α , similar a los reportados en otros compuestos de baja dimensionalidad. Este exponente es del orden de 0.3. Este comportamiento se repite para el otro compuesto estudiado en esta memoria, el $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$.

La superficie de Fermi de este material ha sido determinada sobre un amplio rango de zonas de Brillouin. El resultado experimental muestra un acuerdo excepcional con el modelo teórico de ligaduras fuertes que está en la base del modelo de encaje escondido propuesto para este material. La determinación del vector de encaje, realizando cortes a lo largo de la superficie de Fermi, nos da un valor de $q = 2k_{FI} = 0.27 \pm 0.04 \text{ \AA}^{-1}$, el cual está en perfecto acuerdo con el vector de modulación obtenido por experimentos de difracción de electrones de baja energía. Igualmente se encuentra una modulación en la superficie de Fermi unidimensional que se extiende a lo largo de la dirección ΓZ , la cual nos indica por un lado la interacción existente entre cadenas, y por otro, es consistente con el vector de encaje propuesto para la segunda transición de fase en este material.

En cuanto al **bronce púrpura de potasio, $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$** , se han realizado medidas de fotoemisión resulta en ángulo tanto en su estado normal metálico a temperatura ambiente como en su estado de onda de densidad de carga por debajo de la temperatura de transición de 110 K. La medida de la superficie de Fermi a temperatura ambiente revela el modelo de encaje escondido y confirma que dicha superficie de Fermi es la compuesta por tres hojas unidimensionales rotadas entre sí 120° , mostrando un esquema de “estrella de David”.

Las medidas a baja temperatura nos revelan signos evidentes del desarrollo de un estado de onda de densidad de carga: **i)** El primero de ellos aparece al analizar la estructura electrónica de bandas a lo largo de la dirección de alta simetría ΓM . Mientras que las bandas a temperatura ambiente parecen cruzar el nivel de Fermi en k_F , un análisis detallado revela como la banda obtenida a baja temperatura parece doblarse sobre sí misma. Esta incipiente *banda virtual* responde a la nueva periodicidad de la red real en el estado de onda de densidad de carga. **ii)** El segundo signo distintivo de la inestabilidad desarrollada corresponde a la

apertura de un *gap* en las zonas de la superficie de Fermi que se espera sean *encajadas*. En efecto, las medidas en función de la temperatura desde temperatura ambiente, hasta bien por debajo de la temperatura de transición, para el k_F de la superficie de Fermi, revelan la apertura de un *gap* al nivel de Fermi, estimándose en un valor entre 35 y 50 meV. **iii)** Un tercer signo que confirma la apertura del *gap* y la modificación de la banda dispersiva en torno al cruce del nivel de Fermi viene dada por el desplazamiento del pico de fotoemisión según desciende la temperatura hacia energías de enlace mayores.

La variación de la amplitud del *gap* con la temperatura sigue a grandes rasgos un comportamiento BCS. Esta conducta se ratifica si evaluamos el desplazamiento del pico cercano al nivel de Fermi en los espectros de fotoemisión según decrece la temperatura.

Por otro lado, las medidas de fotoemisión presentadas son consistentes con las propiedades de transporte, en particular la resistividad y susceptibilidad, que mostraban una transición metal-metal tras la cual se apreciaba una pérdida en el número de portadores al nivel de Fermi, ya que aparte de la apertura del *gap* reseñada en los espectros medidos a más baja temperatura, la intensidad de fotoemisión al nivel de Fermi sigue siendo apreciable.

No obstante, los espectros de fotoemisión muestran diferentes características singulares, que presentan ciertas desviaciones con respecto a una teoría estándar para compuestos metálicos basada en cuasi-partículas y descrita por el líquido de Fermi. En particular encontramos que:

- Los espectros de fotoemisión están caracterizados por picos de anchura anormalmente ancha a lo esperado en un modelo de cuasi-partículas. Esto parece ser una constante en esta clase de materiales de baja dimensionalidad.
- A baja temperatura el mismo pico dispersivo experimenta un desplazamiento hacia energías de enlace mayores a la vez que un incremento en la intensidad. La existencia de este desplazamiento y el incremento de intensidad es consistente con el modelo de líquido de Fermi, en el cual se esperaría un desplazamiento del mismo orden del *gap* experimental, es decir entre 35 y 50 meV. Sin embargo el corrimiento en energía del pico es del orden del doble de lo esperado. Las consecuencias de esta diferencia están descritas posteriormente.
- El espectro de fotoemisión integrada en ángulo no muestra la existencia de un borde típico de Fermi, repitiéndose el comportamiento encontrado en el η - Mo_4O_{11} .
- Aparte de la reseñada considerable anchura del pico dispersivo en las curvas de distribución de energía, se encuentra que las curvas de distribución de momento resultan mucho más estrechas.

Muchas de estas anomalías se han encontrado en otros compuestos similares de baja dimensionalidad, para las que en principio se han propuesto principalmente dos modelos de forma independiente, pero que pueden llegar a ser complementarios.

Para explicar la anchura de los picos de fotoemisión en ciertos materiales cuasi-1D como el bronce azul de potasio, $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, o el $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, los cuales presentan igualmente inestabilidades de ondas de densidad de carga, se ha supuesto que el acoplamiento electrón-fonón es mucho más fuerte que en un escenario de acoplamiento débil de Peierls, proponiendo un *modelo polarónico* para ellos, similar al modelo que presentan ciertas *manganitas*. En nuestro caso tal escenario podría dar cuenta de la anchura de los picos de

fotoemisión, pero sin embargo el peso espectral que nuestros compuestos presentan al nivel de Fermi es mucho más elevado que el que aparece en estos compuestos cuasi-1D.

El segundo modelo se refiere a que se muestran comportamientos basados en modelos unidimensionales como el de Tomonaga-Luttinger, que suponen separación carga-espín. En este sentido en los dos compuestos estudiados en esta memoria se han encontrado algunos de estos signos de fraccionalización de la carga, en particular la caída exponencial del espectro integrado en ángulo o los picos tan anchos de las curvas de distribución y estrechos en las curvas de distribución de momentos al nivel de Fermi. Este comportamiento es similar al encontrado en materiales como el bronce púrpura de litio, algún cuprato o compuestos orgánicos cuasi-1D, los cuales se han asociado con éste modelo.

Con respecto a los desplazamientos del pico dispersivo, se ha encontrado que las fluctuaciones de onda de densidad de carga pueden jugar un papel no despreciable en este sentido.

Finalmente no se puede descartar la importancia de defectos o desordenes en las superficies de estos materiales, los cuales pueden afectar igualmente a los espectros experimentales.

En definitiva, podemos concluir, que estos materiales presentan evidencias plausibles de signos de fraccionalización de la carga descritos a partir de un modelo de Tomonaga-Luttinger. Sin embargo estos efectos pueden coexistir en un escenario en el que las interacciones electrón-fonón sean más influyentes que en el caso de un escenario clásico de acoplamiento débil de Peierls, y en el que las fluctuaciones de ondas de densidad de carga juegan igual un papel importante en la descripción de su comportamiento, sin olvidar la importancia apreciable de los defectos superficiales.

Así pues, a pesar de que esta clase de compuestos vienen siendo estudiados desde hace más de dos décadas, siguen presentando nuevos retos en la comprensión de su comportamiento. Los avances más recientes en ARPES junto con los cada vez más potentes cálculos que incluyen efectos de correlaciones electrónicas, podrán avanzar en dirección a clarificar un modelo teórico que englobe todos estos aspectos.